

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532292

(P2004-532292A)

(43) 公表日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/09	C08J 3/09	4F070
C09D 5/24	C09D 5/24	4J038
C09D 165/00	C09D 165/00	
H01B 1/12	H01B 1/12	F
H01B 13/00	H01B 13/00	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 144 頁) 最終頁に続く		

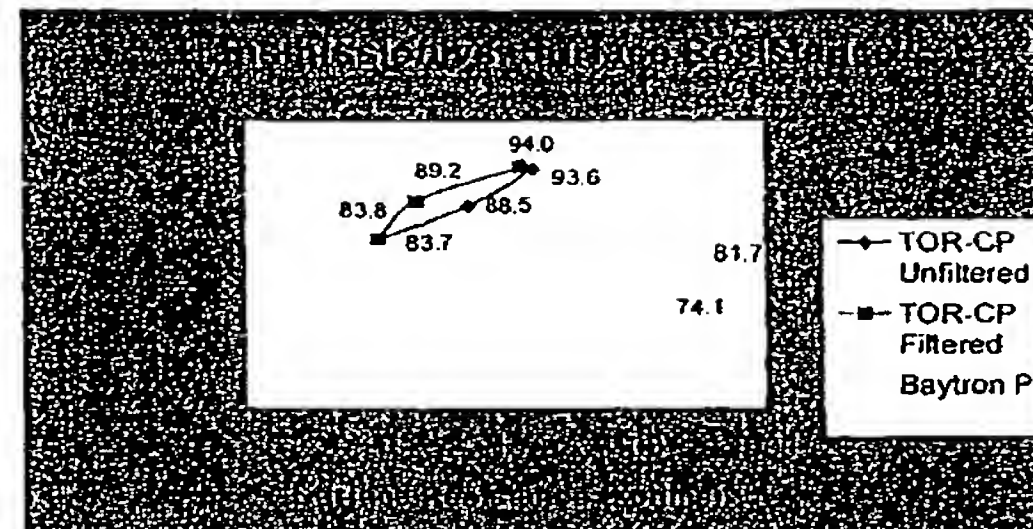
(21) 出願番号	特願2002-566505 (P2002-566505)	(71) 出願人	502029932
(86) (22) 出願日	平成14年2月15日 (2002.2.15)		エレコン・インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月11日 (2003.8.11)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/004679		824、チエルムスフォード、ターンパイ
(87) 国際公開番号	W02002/067273		ク・ロード・200
(87) 国際公開日	平成14年8月29日 (2002.8.29)	(74) 代理人	100104411
(31) 優先権主張番号	60/269,606		弁理士 矢口 太郎
(32) 優先日	平成13年2月16日 (2001.2.16)	(74) 代理人	100104215
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大森 純一
(31) 優先権主張番号	60/298,174	(74) 代理人	100099656
(32) 優先日	平成13年6月13日 (2001.6.13)		弁理士 山口 康明
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	シュラー、ピーター
(31) 優先権主張番号	09/999,171		アメリカ合衆国、02090 マサチュー
(32) 優先日	平成13年11月30日 (2001.11.30)		セッツ州、ウエストウッド、ゲイ ストリ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ート 779
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 溶媒交換法により製造される組成物及びその用途

(57) 【要約】

【解決手段】 水及び任意に置換されたチオフェンを含む混合物中で、溶媒交換法により形成される組成物を開示する。また、そのような組成物の製造及び使用方法を開示する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水及び任意に置換されたポリチオフェンを含む混合物中で、溶媒を交換する方法であって、前記方法は、

a) 水を気化させるのに適した状況下で、容器内で少なくとも一種類の溶媒を加熱する工程と、

b) 前記加熱された溶媒を、水と任意に置換されたポリチオフェンを含む混合物と接触させる工程と、なお前記接触工程は、前記混合物から少なくとも水の部分を蒸気として取り去るために十分であるものとし、

c) 前記混合物から取り去られた水を、前記溶媒で交換させる工程から構成される。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法であって、前記方法が、さらに、前記容器から前記水蒸気を除去する工程を有することを特徴とする。

【請求項 3】

請求項 1 及び 2 に記載の方法であって、前記溶媒の少なくとも一つの沸点が、標準温度及び標準圧力 (S T P) で、少なくとも約 1 0 0 °C であることを特徴とする。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に記載の方法であって、前記溶媒の少なくとも一つの沸点が、標準温度及び標準圧力 (S T P) で、約 1 0 0 °C から約 2 5 0 °C の間であることを特徴とする。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 に記載の方法であって、前記溶媒が前記容器内で、少なくとも約 1 0 0 °C まです加熱されることを特徴とする。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 に記載の方法であって、前記溶媒が前記容器内で、約 1 0 0 °C から約 2 5 0 °C の間まで加熱されることを特徴とする。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 に記載の方法であって、前記状況が、前記容器内で約 1 気圧の圧力に前記溶媒を晒す工程をさらに有することを特徴とする。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 記載の方法であって、前記接触工程がさらに、1 分あたり前記加熱された溶媒の少なくとも約 2 に対して、前記混合物を約 1 の割合で添加する工程を含むことを特徴とする。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 に記載の方法であって、前記接触工程がさらに、1 分あたり前記加熱された溶媒の約 5 から約 1 0, 0 0 0, 0 0 0 に対して、前記混合物を約 1 の割合で添加する工程を含むことを特徴とする。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 に記載の方法であって、前記接触工程がさらに、層流、エーロゾル、もしくはそれらの組み合わせで、前記混合物を前記加熱された溶媒に添加する工程を含むことを特徴とする。

40

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の方法であって、前記混合物の添加が継続的であることを特徴とする。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 記載の方法であって、前記混合物の添加が断続的であることを特徴とする。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 記載の方法であって、断続的な層流で、前記混合物が前記溶媒に添加されることを特徴とする。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 記載の方法であって、滴下で、前記混合物が前記溶媒に添加されることを特徴とする。

50

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 に記載の方法であって、前記接触工程がさらに、前記加熱された溶媒の表面に沿って、前記混合物を分散させる工程を含むことを特徴とする。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の方法であって、前記分散が、前記混合物と前記加熱された溶媒間の接触を最大にするように構成されるものであることを特徴とする。

【請求項 17】

請求項 1 ～ 16 に記載の方法であって、前記接触工程がさらに、前記加熱された溶媒の表面の下方に前記混合物を添加する工程を含むことを特徴とする。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 17 に記載の方法であって、前記溶媒が水溶性であることを特徴とする。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 18 に記載の方法であって、前記溶媒が一部又は全て水に不溶性であることを特徴とする。

【請求項 20】

請求項 1 ～ 19 に記載の方法であって、前記溶媒が、低アルキルアセトアミド、ジオールとトリオールを含む低アルコール、ピロリドン、低アルキルピロリドン、高アルキルピロリドン、低アルキルスルホキシド又はそれらの混合物であることを特徴とする。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の方法であって、前記低アルキルアセトアミドがジメチルアセトアミド (DMAC) で、前記低アルキルピロリドンが N-メチルピロリドン (NMP) であることを特徴とする。

【請求項 22】

請求項 20 に記載の方法であって、前記低アルコールが、エチレングリコール又はグリセリンであることを特徴とする。

【請求項 23】

請求項 20 に記載の方法であって、前記低アルキルスルホキシドが、ジメチルスルホキシド (DMSO) であることを特徴とする。

【請求項 24】

請求項 2 ～ 23 に記載の方法であって、前記混合物から除去された前記水蒸気が、凝縮物又は留出物であることを特徴とする。

【請求項 25】

請求項 24 に記載の方法であって、前記方法により、できるだけ多くの水が前記混合物から除去されることを特徴とする。

【請求項 26】

請求項 1 ～ 25 に記載の方法であって、約 100% (w/v) より少ない水が、前記混合物から蒸気として除去されることを特徴とする。

【請求項 27】

請求項 26 に記載の方法であって、約 25% (w/v) から約 100% (w/v) の水が、前記混合物から除去されることを特徴とする。

【請求項 28】

請求項 26 に記載の方法であって、約 50% (w/v) から約 100% (w/v) の水が、前記混合物から除去されることを特徴とする。

【請求項 29】

請求項 26 に記載の方法であって、約 1% (w/v) から約 95% (w/v) の水が、前記混合物から蒸気として除去されることを特徴とする。

【請求項 30】

請求項 1 に記載の方法であって、前記ポリチオフェンが下記の式 (II) で示されるものであり、

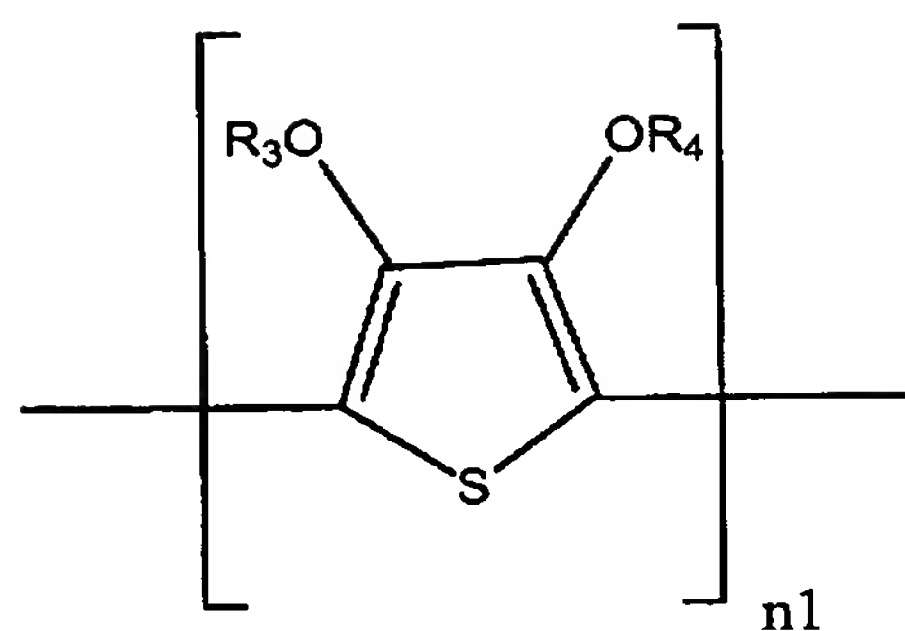
10

20

30

40

【化 1】



II

10

R 3 と R 4 は、各々独立して水素又は C 1 - C 6 アルキル群、もしくは、任意に置換された C 1 - C 6 ラジカル又はシクロヘキシレン-1, 2 ラジカルを共に形成し、
n 1 は、1 より大きいことを特徴とする。

【請求項 3 1】

請求項 3 0 記載の方法であって、前記ポリチオフェンが少なくとも一つのポリアニオンと会合していることを特徴とする。

20

【請求項 3 2】

請求項 3 1 に記載の方法であって、前記ポリアニオンがポリスチレンスルホン酸 (P S S) であることを特徴とする。

【請求項 3 3】

請求項 3 0 ~ 3 2 に記載の方法であって、前記 R 3 と R 4 が、各々独立して C 1 - C 4 アルキルを表すか、あるいは C 1 - C 4 ラジカルを共に形成するものであることを特徴とする。

【請求項 3 4】

請求項 3 3 記載の方法であって、前記 C 1 - C 4 ラジカルがエチレン 1, 2 ラジカルであることを特徴とする。

30

【請求項 3 5】

請求項 3 0 ~ 3 3 に記載の方法であって、前記 n 1 が約 1 0 より小さいことを特徴とする。

【請求項 3 6】

請求項 3 0 ~ 3 3 に記載の方法であって、前記 n 1 が約 5 より小さいことを特徴とする。

【請求項 3 7】

請求項 3 0 ~ 3 6 に記載の方法であって、前記ポリチオフェンが、任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフェンであることを特徴とする。

【請求項 3 8】

請求項 3 7 記載の方法であって、前記ポリチオフェンがポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする。

40

【請求項 3 9】

請求項 1 ~ 3 8 に記載の方法であって、前記混合物がさらに少なくとも一つの添加剤を含むことを特徴とする。

【請求項 4 0】

請求項 3 9 記載の方法であって、前記添加剤が結合剤であることを特徴とする。

【請求項 4 1】

ジメチルアセトアミド (D M A C) 又は N-メチルピロリドン (N M P) 又はエチレングリコールを、ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェンを含むコロイド水分散系中に存在する水と交換する方法であって、前記方法は、

50

a) 第一の容器内でジメチルアセトアミド (DMAC) 又はN-メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールを、約100℃から約250℃の間の温度で加熱する工程と、
b) 前記加熱されたジメチルアセトアミド (DMAC) 又はN-メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールを、水とポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェンを含むコロイド水分散系と接触させる工程と、なお前記分散系は毎分約0.1から約1000mlの速度で、前記加熱された溶媒の表面に添加され、前記接触は、前記分散系から少なくとも水の部分を蒸気として取り去るために十分であるものとし、
c) 前記分散系から蒸気として除去された水を、前記ジメチルアセトアミド (DMAC) 又はN-メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールと交換する工程から構成されることを特徴とする。

10

【請求項42】

請求項41記載の方法であって、前記方法がさらに前記容器から少なくとも水の部分を蒸気として取り除く工程を有することを特徴とする。

【請求項43】

請求項41～42に記載の方法であって、前記方法がさらに、トラップで前記水を凝縮する工程を含むことを特徴とする。

【請求項44】

請求項41～43に記載の方法であって、前記方法がさらに、少なくとも一つの共存溶媒を含む第2の容器で、前記水が凝縮される工程を含むことを特徴とする。

20

【請求項45】

請求項41～44に記載の方法であって、前記ジメチルアセトアミド (DMAC) 又はN-メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールの量の割合が、前記混合物の量に対して、1倍より大きいことを特徴とする。

【請求項46】

請求項45記載の方法であって、前記割合が約1.5から約10,000,000倍の間、又はそれ以上であることを特徴とする。

【請求項47】

請求項46記載の方法であって、前記割合が約2から約10倍であることを特徴とする。

【請求項48】

請求項1～47に記載の方法であって、前記方法がさらに、前記混合物からの水の除去を促進する為に、前記加熱された溶媒を少なくとも一つの非反応性ガスと接触させる工程を有することを特徴とする。

30

【請求項49】

請求項48記載の方法であって、前記ガスが、窒素、空気、希ガス又はそれらの混合物であることを特徴とする。

【請求項50】

請求項49記載の方法であって、前記ガスが、前記加熱された溶媒の温度程度までに、予め加熱されていることを特徴とする。

【請求項51】

請求項50記載の方法であって、前記共有溶媒がジメチルアセトアミド (DMAC)、N-メチルピロリドン (NMP)、エチレングリコール、アセトニトリル、ベンゾニトリル、メチルシアノアセト、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、ニトロメタン、プロピオニトリル及びプロピレン炭酸塩であることを特徴とする。

40

【請求項52】

請求項41～51に記載の方法であって、約100% (w/v) より少ない水が、前記混合物から除去されることを特徴とする。

【請求項53】

請求項52記載の方法であって、約1% (w/v) から約95% (w/v) の水が、前記

50

混合物から除去されることを特徴とする。

【請求項 5 4】

請求項 1 ～ 5 3 に記載の方法であって、前記任意に置換されたポリ－3，4－アルキレンジオキシチオフエンが、コロイド水分散系として供給されることを特徴とする。

【請求項 5 5】

請求項 5 4 記載の方法であって、前記コロイド水分散系がさらに少なくとも一つの対イオンを含むことを特徴とする。

【請求項 5 6】

請求項 5 5 記載の方法であって、前記対イオンがポリスチレンスルホン酸であり、前記任意に置換されたポリ－3，4－アルキレンジオキシチオフエンがポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエンであることを特徴とする。

10

【請求項 5 7】

請求項 1 ～ 5 6 に記載の方法であって、前記ポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエンが、BaytronTM P のような市販で入手されるものであるか、又は BaytronTM P であることを特徴とする。

【請求項 5 8】

請求項 1 ～ 5 7 に記載の方法であって、前記ポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエンが、BaytronTM M から誘導されたポリマーであることを特徴とする。

【請求項 5 9】

請求項 1 ～ 5 8 に記載の方法であって、前記接触工程がさらに、前記チオフエン混合物の塊状集積を防ぐ又は減らすために十分な程度までに、かなり完全に前記チオフエン混合物を混合させる工程を有することを特徴とする。

20

【請求項 6 0】

請求項 5 9 記載の方法であって、前記のかなり完全に混合させる工程が、均質化又は分散化を遂行することによってなされることを特徴とする。

【請求項 6 1】

請求項 1 ～ 6 0 に記載のいずれかの方法により製造される組成物。

【請求項 6 2】

ポリ－3，4－アルキレンジオキシチオフエン、及び約 1 % (w/v) から約 100 % (w/v) のジメチルアセトアミド (DMAC) 又は N－メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールから構成される組成物。

30

【請求項 6 3】

請求項 6 2 記載の組成物であって、前記ポリ－3，4－アルキレンジオキシチオフエンが少なくとも一つのポリアニオンと会合していることを特徴とする。

【請求項 6 4】

請求項 6 3 記載の組成物であって、前記ポリアニオンがポリスチレンスルホン酸 (PSS) であることを特徴とする。

【請求項 6 5】

請求項 6 2 ～ 6 5 に記載の組成物であって、前記任意に置換されたポリ－3，4－アルキレンジオキシチオフエンが、BaytronTM P のような市販で入手可能なポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエンであることを特徴とする。

40

【請求項 6 6】

請求項 6 2 ～ 6 5 に記載のいずれかの組成物が、さらに少なくとも一つの添加剤を含むことを特徴とする。

【請求項 6 7】

請求項 6 6 記載の組成物であって、前記添加剤が結合剤であることを特徴とする。

【請求項 6 8】

請求項 6 6 記載の組成物であって、前記添加剤が、フェリトルエンスルホン酸 (BaytronTM C) であることを特徴とする。

【請求項 6 9】

50

請求項 6 8 記載の組成物であって、前記フェリトルエンスルホン酸が微量で存在することを特徴とする。

【請求項 7 0】

請求項 6 2 ～ 6 9 に記載の組成物であって、前記組成物が、相当する未交換チオフェン混合物よりも、少なくとも一桁大きな伝導性を有することを特徴とする。

【請求項 7 1】

請求項 7 0 記載の組成物であって、前記組成物が転換された（溶媒交換された）ポリジオキシチオフェンから構成され、前記未交換チオフェン混合物が B a y t r o n ^{T M} Pであることを特徴とする。

【請求項 7 2】

請求項 7 1 記載の組成物であって、前記溶媒交換されたポリジオキシチオフェン（転換された B a y t r o n P）が、少なくとも一つの N M P 又は D M A C 又はエチレングリコールを含むことを特徴とする。

【請求項 7 3】

請求項 6 2 ～ 7 2 のいずれかに記載の組成物からなる伝導性コーティング剤であり、約 1 0 から約 $10^{10} \Omega / sq$ の表面抵抗を有する層状として構成されることを特徴とする。

【請求項 7 4】

請求項 7 3 記載のコーティング材料であって、前記層中に前記組成物を約 $1 mg / m^2$ から約 $500 mg / m^2$ 有することを特徴とする。

【請求項 7 5】

請求項 7 4 記載のコーティング剤であって、前記層が約 300 nm から約 700 nm の範囲で、約 0.0001 から約 0.05 の吸光度を有することを特徴とする。

【請求項 7 6】

請求項 7 5 記載のコーティング材料であって、前記層が、B Y K G a r d n e r H a z e - g a r d p l u s m a c h i n e による計測で、約 10 % から約 99 % の光透過性を有することを特徴とする。

【請求項 7 7】

請求項 7 6 記載のコーティング材料であって、前記層が、B Y K G a r d n e r H a z e - g a r d p l u s m a c h i n e による計測で、約 80 % から約 95 % の光透過性を有することを特徴とする。

【請求項 7 8】

請求項 6 2 ～ 6 5 のいずれかに記載の組成物と、少なくとも一つのポリマー、共重合体、グラフトポリマーあるいはそれらの混合物とからなる伝導性フィルム。

【請求項 7 9】

請求項 7 8 記載の伝導性フィルムであって、約 1 0 から約 $10^{12} \Omega / sq$ の表面抵抗を有する層状として構成されることを特徴とする。

【請求項 8 0】

請求項 7 8 ～ 7 9 に記載の伝導性フィルムであって、前記層中に前記組成物を約 $1 mg / m^2$ から約 $500 mg / m^2$ 有することを特徴とする。

【請求項 8 1】

請求項 7 8 ～ 8 0 に記載の伝導性フィルムであって、前記層が約 300 nm から約 700 nm の範囲で、約 0.0001 から約 0.05 の吸光度を有することを特徴とする。

【請求項 8 2】

請求項 7 8 ～ 8 0 記載の伝導性フィルムであって、前記層が、B Y K G a r d n e r H a z e - g a r d p l u s m a c h i n e による計測で、約 80 % から約 95 % の光透過性を有することを特徴とする。

【請求項 8 3】

請求項 7 8 ～ 8 2 に記載の伝導性フィルムが、さらに、前記転換された（溶媒交換された）ポリジオキシチオフェンの前記ポリマーに対する重量比が約 10 : 90 から約 0.1 : 99.9 である前記ポリマーを含むことを特徴とする。

10

20

30

40

50

【請求項 8 4】

請求項 8 3 記載の伝導性フィルムであって、前記転換された（溶媒交換された）ポリジオキシチオフェンの前記ポリマーに対する前記重量比が、約 6 : 9 4 から 0 . 5 : 9 9 . 5 であることを特徴とする。

【請求項 8 5】

請求項 7 8 ～ 8 4 記載の伝導性フィルムであって、前記ポリマーがポリイミドであることを特徴とする。

【請求項 8 6】

請求項 8 5 記載の伝導性フィルムであって、前記ポリイミドが T O R - N C であることを特徴とする。

10

【請求項 8 7】

請求項 7 8 ～ 8 6 記載の伝導性フィルムであって、前記転換されたポリジオキシチオフェンが B a y t r o n ^{T M} P であることを特徴とする。

【請求項 8 8】

請求項 6 1 ～ 8 7 のいずれかに記載の前記組成物又はコーティング剤又はフィルムから構成される製品。

【請求項 8 9】

請求項 7 9 記載の製品であって、前記製品が、放射線防止コーティング剤、帯電防止コーティング剤、電池、触媒、防水パネル、電子クロムウインドウ、電子クロムディスプレイ、電磁遮蔽材、電子機械アクチュエーター、電子メムブラン、埋め込みアレイアンテナ、燃料セル、赤外線反射材、知能材料、接合デバイス（P V）、リソグラフィレジスト、非腐食性塗料、非線形光学デバイス、伝導性塗料、高分子電解質、碗型レーダー、酸化還元コンデンサー、シーラント、半導体回路、センサー、高感度ウインドウ、電気通信デバイス、導波管又は針金（低電流）のいずれかであることを特徴とする。

20

【請求項 9 0】

請求項 8 9 記載の製品であって、前記電子機械アクチュエーターが、生物医学デバイス、マイクロポジショナー、マイクロ選別機、マイクロピンセット又はマイクロ弁のいずれかであることを特徴とする。

【請求項 9 1】

請求項 8 9 記載の製品であって、前記センサーが、生物学的、化学的、電気化学的照射線量、機械的衝撃、温度、温度リミット又は時間－温度センサーのいずれかであることを特徴とする。

30

【請求項 9 2】

電子工学用品の製造方法であって、前記方法は、

- a) 請求項 6 7 ～ 8 7 に先の前記組成物、コーティング剤、フィルムの少なくとも一つを、第一のポリマー層と接触させる工程と、
- b) 前記第一ポリマー層にホールを形成する状況下で、前記第一ポリマー層の少なくとも一部を前記組成物で溶解する工程と、
- c) 前記電子工学用品を製造する為に、前記組成物中の溶媒を蒸発させる工程から構成されることを特徴とする。

40

【請求項 9 3】

請求項 9 2 記載の方法であって、前記電子工学用品を製造するために、少なくとも前記方法の a) 工程が、少なくとも一回繰り返されることを特徴とする。

【請求項 9 4】

請求項 9 2 ～ 9 3 記載の方法であって、前記電子工学用品を印刷する為に、前記 a)、b)、c) 工程が 2 回以上繰り返されることを特徴とする。

【請求項 9 5】

請求項 9 2 ～ 9 4 記載の方法であって、前記ホール（v i a - h o l e 又は相互連結）が、前記第一ポリマー層と接触する第一末端と、基体層と接触する第二末端とから構成されることを特徴とする。

50

【請求項 9 6】

請求項 9 5 記載の方法であって、前記ホールが、実質前記組成物で満たされていることを特徴とする。

【請求項 9 7】

請求項 9 2 ～ 9 6 記載の方法であって、前記方法の少なくとも a) 工程が、標準的なインクジェットプリンターを用いて実施されることを特徴とする。

【請求項 9 8】

請求項 9 7 記載の方法であって、前記インクジェットプリンターが少なくとも 2 つのノズルを備え、各ノズルが同じ又は異なる前記組成物を含むことを特徴とする。

【請求項 9 9】

請求項 9 2 ～ 9 8 記載の方法であって、前記組成物の少なくとも一つがポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) から構成されることを特徴とする。

【請求項 1 0 0】

請求項 9 9 記載の方法であって、前記組成物がさらにポリスチレンスルホン酸を含む (PEDOT/ PSS) ものであることを特徴とする。

【請求項 1 0 1】

請求項 9 9 記載の方法であって、前記組成物が、BaytronTM-P 又は BaytronTM-M のポリマーであることを特徴とする。

【請求項 1 0 2】

請求項 9 2 ～ 1 0 1 の方法であって、前記第一ポリマー層が、誘電ポリマーから構成される又は含むことを特徴とする。 20

【請求項 1 0 3】

請求項 1 0 2 記載の方法であって、前記誘電ポリマーがポリビニルフェノールであることを特徴とする。

【請求項 1 0 4】

請求項 9 2 ～ 1 0 3 記載の方法であって、前記基体層が、前記組成物の前記溶媒に不溶性であることを特徴とする。

【請求項 1 0 5】

請求項 1 0 4 記載の方法であって、前記基体層が、有機で曲げられるものであるか、又は有機で堅いものであることを特徴とする。 30

【請求項 1 0 6】

請求項 1 0 4 記載の方法であって、前記基体層がポリイミドであることを特徴とする。

【請求項 1 0 7】

請求項 9 2 ～ 1 0 6 記載の方法により製造された電子工学用品。

【請求項 1 0 8】

請求項 1 0 7 記載の電子工学用品であって、前記用品が、高電圧入力を低電圧出力に、又は低電圧入力を高電圧出力に換えられるインバーターであることを特徴とする。

【請求項 1 0 9】

請求項 1 0 8 記載の電子工学用品であって、前記インバーターが、少なくとも一つのソース電極と、少なくとも一つのドレイン電極を有する電子回路の部品であることを特徴とする。 40

【請求項 1 1 0】

請求項 1 0 9 記載の電子工学用品であって、前記ソース及びドレイン電極が、互いに約 1 から 10 μ m 離れていることを特徴とする。

【請求項 1 1 1】

請求項 1 0 9 ～ 1 1 0 記載の電子工学用品であって、前記電子回路が約 -20 V から約 0 V の間の出力を有することを特徴とする。

【請求項 1 1 2】

請求項 1 0 9 ～ 1 1 1 記載の電子工学用品であって、前記電子回路が約 0 V から約 -20 V の間の入力有することを特徴とする。 50

【請求項 1 1 3】

請求項 1 0 7 ～ 1 1 2 記載の前記電子工学用品を含む製品。

【請求項 1 1 4】

請求項 1 1 3 記載の製品であって、前記製品が、液晶ディスプレイ、電気泳動インクディスプレイ、高分子分散液晶（PCLC）又は識別札であることを特徴とする。

【請求項 1 1 5】

請求項 1 1 4 記載の製品であって、前記識別札が消費財での使用に適した高感度ラベルであることを特徴とする。

【請求項 1 1 6】

請求項 1 1 5 記載の製品であって、前記消費財が玩具又はスーパーマーケットにある品目であることを特徴とする。

10

【請求項 1 1 7】

光学的透過性の電気伝導性高分子コーティング剤で、前記コーティング剤が、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）系の伝導性ポリマーが主成分の有機性溶媒を用いて作られ、電子光学デバイス応用では重要な考慮すべきことである環境安定性、低含水量、低水親和性及び柔軟性を備えていることを特徴とする。

【請求項 1 1 8】

請求項 1 1 7 記載の伝導性高分子コーティング剤であって、前記コーティング剤の厚さが約 1 0 7 nm の場合に、前記コーティング剤が、1 ohm-cm より小さい抵抗率を示し、波長が 3 0 0 nm と 6 0 0 nm の間で光学透過率が 9 0 % より大きいことを特徴とする。

20

【請求項 1 1 9】

請求項 1 1 7 記載による前記伝導性高分子コーティング剤の製造方法であり、光学透過性を下げることなく電気伝導性を向上させる為に、前記コーティング剤が、周囲の温度で 1 時間空気乾燥の後、8 0 °C で 5 分間オーブンで乾燥することによる調節された乾燥工程を行い製造されることを特徴とする。

【請求項 1 2 0】

請求項 1 1 7 記載による前記伝導性コーティング剤を利用して製造された電子光学デバイス。

30

【請求項 1 2 1】

請求項 1 1 9 記載によるコーティング剤の製造方法を利用して製造された電子光学デバイス。

【請求項 1 2 2】

請求項 1 ～ 6 0 に記載の方法であって、前記方法がさらに、前記 c) 工程の後に、コーティング組成物を前記混合物から形成する工程と、前記組成物に少なくとも一回の乾燥処理工程を行う工程とを含むことを特徴とする。

【請求項 1 2 3】

請求項 1 2 2 記載の方法であって、前記乾燥処理工程が、前記コーティング組成物を室温（2 5 °C）程度から約 2 0 0 °C の間で、約一日（2 4 時間）より短い時間晒す工程を有することを特徴とする。

40

【請求項 1 2 4】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 3 に記載の方法であって、前記方法が少なくとも 2 回の同じあるいは異なる乾燥処理工程を有することを特徴とする。

【請求項 1 2 5】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 4 に記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が約 5 0 °C から約 1 5 0 °C の間の温度で約 1 2 時間未満乾燥処理されることを特徴とする。

【請求項 1 2 6】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 5 記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が約 8 0 °C の乾燥温度で約 5 時間未満晒されることを特徴とする。

50

【請求項 1 2 7】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 6 記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が、約 80℃の乾燥温度で約 1 時間又はそれより短い時間晒されることを特徴とする。

【請求項 1 2 8】

請求項 1 2 7 記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が前記乾燥温度で約 1 分から約 15 分間晒されることを特徴とする。

【請求項 1 2 9】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 8 に記載の方法であって、前記乾燥処理工程が、前記コーティング剤組成物を室温（25℃）で約 2 時間未満晒し、その後約 80℃で約 1 分から 15 分間晒す工程を含むことを特徴とする。

10

【請求項 1 3 0】

請求項 1 2 2 ～ 1 2 9 に記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が約 50 nm から 1000 nm の厚さを有することを特徴とする。

【請求項 1 3 1】

請求項 1 3 0 記載の方法であって、前記コーティング剤組成物が約 60 nm から 750 nm の厚さを有することを特徴とする。

【請求項 1 3 2】

請求項 1 2 2 ～ 1 3 1 に記載のいずれかの方法から製造された組成物。

【請求項 1 3 3】

請求項 6 1 ～ 8 7 及び請求項 1 3 2 に記載の前記組成物からなる伝導性コーティング剤であって、約 0.01 から約 (ohm-cm) の抵抗率と約 10 nm から約 250 nm の厚さを有する層として構成されることを特徴とする。

20

【請求項 1 3 4】

請求項 6 1 ～ 8 7 及び請求項 1 3 2 に記載の前記組成物からなる伝導性コーティング剤であって、約 10 から約 10,000 (ohm/sq) の表面抵抗性と約 10 nm から約 250 nm の厚さを有する層として構成されることを特徴とする。

【請求項 1 3 5】

請求項 6 1 ～ 8 7 及び請求項 1 3 2 に記載の前記組成物からなる伝導性コーティング剤であって、約 300 nm から約 600 nm の波長で、少なくとも 90% の光学透過率を有する層として構成されることを特徴とする。

30

【請求項 1 3 6】

請求項 6 1 ～ 8 7 及び請求項 1 3 2 に記載の前記組成物からなる伝導性コーティング剤であって、以下の特性：

- 1) 約 0.01 から約 1 (ohm-cm) の抵抗率
 - 2) 約 10 から約 10,000 (ohm/sq) の表面抵抗性
 - 3) 約 10 nm から約 250 nm の厚さ
 - 4) 約 300 nm から約 600 nm の波長で、少なくとも 85% の光学透過率
- のうちの少なくとも一つの特性を有する層として構成されることを特徴とする。

【請求項 1 3 7】

請求項 1 3 2 ～ 1 3 6 に記載のいずれかの前記組成物、コーティング剤またはフィルムからなる製品。

40

【請求項 1 3 8】

請求項 1 3 7 記載の製品であって、前記製品が少なくとも一つの電子光学用品を含む又は前記用品から構成されることを特徴とする。

【請求項 1 3 9】

請求項 1 3 7 ～ 1 3 8 に記載の製品であって、前記電子光学用品が有機発光デバイス (OLED) であることを特徴とする。

【請求項 1 4 0】

共に連結して作用する下記の部品： 1) 金属カソード； 2) 電子輸送層 (ETL)； 3) 有機エミッター； 4) ホール注入層 (HIL)；及び 5) ガラス基体層の少なくとも一つ

50

を備える有機発光デバイス（OLED）。

【請求項141】

請求項140記載の前記OLEDがさらに、インジウムがドーブされた酸化スズ（ITO）アノードを含むことを特徴とする。

【請求項142】

請求項140記載のOLEDであって、前記HIL層が請求項53～78、123～126に記載の前記組成物の少なくとも一つを含むことを特徴とする。

【請求項143】

請求項140～142記載のOLEDであって、前記OLEDが、約4から8ボルトで、約0.02%から0.2%のピーク外部量子効率を有することを特徴とする。

10

【請求項144】

請求項143記載のOLEDであって、前記OLEDが、約1から8ボルトの適用バイアスで、約0.5から21m/Wのピーク出力効率を有することを特徴とする。

【請求項145】

請求項144記載のOLEDであって、前記OLEDが約7000から9000cd/m²の輝度を有することを特徴とする。

【請求項146】

請求項144～145記載のOLEDであって、前記OLEDが約4から8ボルトで、約10,000から50,000cd/m²の最大輝度を有することを特徴とする。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本出願は、2001年11月30日に受理された米国特許出願09/999,171号に対する特権を主張するものであり、前記米国特許出願09/999,171号は、2001年6月13日に受理された米国仮出願60/298,174号に対する特権を主張するものであり、前記米国仮出願60/298,174号は、2001年2月16日に受理された米国仮出願60/269,606号の特権を主張するものである。US 09/999,171号；60/298,174号及び60/269,606号出願は、それぞれ参考文献としてここに編入されている。

【0002】

30

本発明は、一般的に、溶媒交換プロセスで製造される組成物に係する。一般に、前記プロセスは、チオフェン混合物中の水を少なくとも一つの他の溶媒に置換させる。好ましいチオフェン混合物は、水飽和BaytronTM製剤である。また供与されるものは、製造および使用法だけでなく、有機溶媒基剤の高分子コーティング剤を含む有用な製品である。

【背景技術】

【0003】

電子工学及び光学製品の様々な性能が、伝導性分子を含有させる事によって高められることについての認識が高まっている。そのような物の例には、様々な電子工学的実施のみならず、帯電防止コーティング剤、フィルムが含まれる。一般的には、Handbook on Conducting Polymers (Skotheim, T. J. ed.) (Dekker, New York, 1986)を参照されたい。

40

【0004】

伝導性有機分子の多くのタイプについて報告されている。例えば、米国特許6,172,591号；4,237,441号及び5,378,407号は、カーボンブラック又は金属伝導性充填剤を用いた有機ポリマーを開示している。

【0005】

本質的に伝導性である有機ポリマーは、多くの関心を集めている。一般に、そのようなポリマーは、電子電荷を貯蔵及び伝達するため電子を非局在化させる（あるいは非局在化させるように順応されうる）sp²混成炭素原子を含んでいる。幾つかのポリマーは、慣例

50

のシリコン基材の伝導体及び金属性伝導体と隣接して伝導性を有すると考えられている。これら及び他の性能特性は、そのような伝導性ポリマーを幅広い応用に望ましい物とする。例えば、B u r r o u g h e s , J . H . e t a l . (1 9 8 6) 、 N a t u r e 4 0 1 : 2 ; 及びそこに引用された参考文献を参照されたい。

【 0 0 0 6 】

他の伝導性ポリマーも報告されている。これらのポリマーは、多くの任意に置換されたポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン及びポリチオフェン化合物を含む。E P - A 3 0 2 3 0 4 ; E P - A 4 4 0 9 5 7 ; D E O S 4 2 1 1 4 5 9 ; 米国特許 6 , 0 8 3 , 6 3 5 号及び 6 , 0 8 4 , 0 4 0 号 ; 及び上記 B u r r o u g h e s , J . H . を参照されたい。

10

【 0 0 0 7 】

静電又は帯電防止コーティングを施す為、多くの伝導性ポリマーが、ガラス、プラスチック、木、繊維から作られた様々な合成又は天然の物品をコーティングする為に使用できることが知られている。典型的なコーティング剤は、スプレー、粉末、既知のコーティングや印刷工程を用いているようなものとして利用される。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、多くの上記伝導性ポリマーが、意図する全ての応用に有用ではないことが認識されている。

例えば、そのようなポリマーの多くが、様々な応用で十分な伝導性や透明度を有していない。特に、多くのものが、不十分な伝導性、低安定性、困難な加工条件を抱えている。他の欠点も報告されている。例えば、米国特許 6 , 0 8 4 , 0 4 0 号及び 6 , 0 8 3 , 6 3 5 号を参照されたい。

20

【 0 0 0 9 】

幾つかの前述の伝導性ポリマーを改良するための試みがなされている。

例えば、ある 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフェン (B a y t r o n ^{T M} P として市販入手可能) が、よい伝導性、透明度、安定性、加水分解抵抗性及び加工特性を有することが報告されている。B a y e r A G 製品カタログ (1 0 / 9 7 版 ; 注文番号 A 1 5 5 9 3) I n o r g a n i c s B u s i n e s s G r o u p D - 5 1 3 6 8 , L e v e r k u s e n , G e r m a n y を参照されたい。

【 0 0 1 0 】

より詳細な B a y t r o n ^{T M} 製剤については、特定の応用での使用が報告されている。実例となる製剤 (P タイプ) は、C P U D 2 , C P P 1 0 3 T , C P P 1 0 5 T , C P P 1 1 6 . 6 , C P P 1 3 4 . 1 8 , C P 1 3 5 , C P P 4 5 3 1 I , C P P 4 5 3 1 E 3 及び C P G 1 3 0 . 6 を含む。B a y t r o n ^{T M} M は、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) のモノマーであると報告され、それは有機伝導性ポリマーの製造に有用であると報告されている。B a y t r o n ^{T M} 製剤の使用に関するさらなる情報は、B a y e r C o r p o r a t i o n , 1 0 0 B a y e r R d . P i t t s b u r g h , P A 1 5 2 0 5 - 9 7 4 1 から得られる。また、参考文献として編入されている開示 B a y e r C o r p o r a t i o n のウェブサイト b a y e r u s . c o m を参照されたい。

30

40

【 0 0 1 1 】

あいにく、多くの前述のモノー及びポリチオフェン製剤の使用には問題がある。

例えば、多くの重要な B a y t r o n ^{T M} 製剤は、かなりの量の水溶媒で供給される。特に、多くの B a y t r o n ^{T M} P 製剤は、伝導性ポリマーの水飽和コロイド分散液として得られる。一般に、スルホン酸ポリスチレン (P S S) のような適当な対イオンが前記分散液に添加される。全てではなくとも多くの B a y t r o n ^{T M} 製剤が、仮に一つあるいはそれ以上の溶媒を選び、水溶媒と交換できる手段が存在するならば、より便利になるだろうという要望が高まっている。

【 0 0 1 2 】

十分ではないが、そのような溶媒交換法を開発する試みがなされている。ほとんど全ての

50

試みが、従来の液体分別や蒸留操作に頼っている。そのような手法では、水溶媒を効果的に再現性のある方法で交換させることができない。

【0013】

「書き込み」又は「印刷」する柔軟な電子デバイスが、近年注目を集めている。そのような技術の例として、インクジェットプリンターで、水性で伝導性のチオフェン製剤を分散させたものがある。一般には、スルホン酸ポリスチレンにドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT/PSS)が用いられる。Dagni, R. in Chemistry and Engineering, January 1, 2001, pp. 26-27を、そこで引用された参考文献と共に参照されたい。

【0014】

しかしながら、これらの書き込み又は印刷処理は、水をより有用な交換溶媒に置換する効果的で再現性のある手段の必要性に悩んでいる。

【0015】

発光ダイオード(LED's)や光起電力セルのような多くの電子光学デバイスが、電極材料として電気伝導性で光透過膜/コーティング材を必要としている。現在、電子光学デバイスでの透明電極は、インジウムがドーブされた酸化スズ(ITO)被膜ガラス基板で作られている。

【0016】

しかし、前述のほとんどのITO層は欠点を抱えている。例えば、ITOを含む先のほとんどの製造工程は、実施するには煩雑で費用がかさむ。例としては、調節したガス雰囲気下で真空蒸着を行う必要性がある。さらに、ほとんどの先のITO膜はもろく、特に大面積の基板上にもしくはフレキシブルな基板上に膜状でそれらが使用される時には、製造及び取り扱いが難しい。一般的には、Y. Cao, et al. in Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics, NATO Advanced Study Institute, Series E: Applied Sciences, J. L. Bredas and R. R. Chance, Eds., Vol. 82, Kluwer Academic, Holland (1990)を参照されたい。また米国特許5,618,469号及びEPO特許686,662号も参照されたい。

【0017】

ある伝導性ポリマー及びコーティング材が、幾つかの有機発光ダイオード(OLED)応用に適しているという考えがある。簡潔に言うと、OLEDは、二つの電極間に、堆積された有機分子又はポリマーを挟むように配置される表示素子である。発光又はルミネセンスは、電荷キャリアが電極と関係し、再結合し発光する時に起こる。例えば、米国特許5,904,961号を参照されたい。

【0018】

より具体的には、典型的なOLEDは、金属カソード、電極輸送層(ETL)、有機エミッター、HIL、ITOアノード及びガラス基板を含んでいる。光出力は、ガラス基板を通して起こる。

【0019】

電氣的に伝導性で光学的に透明なコーティング材は、ポリアニリン(PANI)(米国特許5618469号)及びPEDOT/PSSポリマー分散(欧州特許686662号)で製造されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

しかしながら、多くの先のコーティング材は、特にOLED応用に関して、欠点があることが知られている。

例えば、実際の電子光学デバイスを製造するにあたり、多くの場合制約がある。特に、多

10

20

30

40

50

くのPANI系が安定ではないことがよく知られている。性能が時が経つと共に低下する。PEDOT:PSSを基にしたデバイスの性能が安定しているという幾つかの認識はあるけれども、多くの前記PEDOT/PSSポリマーが水を基にしている。ITOが被膜された基板上にPEDOT:PSS被膜を形成するには、煩雑な製造工程を必要とする。さらに、PEDOT:PSS系の親水性が、湿気防止バリアーをも通して、水分を引き付ける。この特性が、使用時の通常より早い故障を含む幾つかの欠点を招く。

【0021】

製造も使用も簡単なコーティング剤及びそれに関係する組成物ができることが望まれている。特に、OLED用途に適した低抵抗を示す、使用も製造方法も同様で、溶媒交換されたPEDOT:PSS組成物ができることが望まれている。

10

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、チオフェン混合物中の水を置換する溶媒交換法に関係する。本発明の好ましい方法は、水の一部又は全てを少なくとも一つの他の溶媒で置換する。好ましくは、前記チオフェンはBaytronTM製剤である。また、本発明により提供されるものは、前記方法により製造される組成物と、そのような組成物を含む又はそれらから構成される有用物である。本発明は、消費財や電子書き込み技術に使用できる、用意した転換された（溶媒交換された）BaytronTM製剤を含む幅広い重要な応用法を有している。

【0023】

上述のように、特に、全くではないが、BaytronTM製剤として知られているモノーおよびポリチオフェンのような、多くのチオフェン混合物に会合する水を置換することは困難であった。そのような製剤は、しばしばコロイドもしくは水飽和材料として供給されている。本発明は、例えば、水を少なくとも一つの他のより望まれる溶媒で置換（交換）する方法を提供することにより、この必要性に取り組むものである。さらに、本発明の方法は、発明利用者によって、必要に応じて混合物中の水の全て又は一部が交換されるように調節できるものである。また、さらに本発明は標準的な実験器具を使用して実施でき、その為、ほとんどの実施例に於いて本発明を行う為の費用が経済的である。本発明の好ましい利用法は、特にBaytronTM製剤のようなチオフェン混合物の有用性を、これまで実施が困難又は不可能であった応用にまで広げるものである。

20

【0024】

本発明はまた、製造も使用も簡単な組成物、好ましくは高分子コーティング剤に関する。概して、そのような組成物は比較的安定で、無一又は低毒性溶媒の使用を含む。本発明による好ましい組成物は、PEDOT:PSS組成物で、より好ましくはOLEDを含む電子光学用品の分野での使用に適した、溶媒交換されたPEDOT:PSSコーティング剤である。

30

【0025】

そのような組成物には、良好な伝導性、光学的透明性及び環境上安定性を含む利点がある。さらに、本発明の好ましい組成物は、多くの標準的なOLEDの部品であるインジウムがドーピングされた酸化スズ（ITO）が被覆されたガラス基板の代わりに使用される。

【0026】

また、本発明に包含されるものは、本組成物を製造及び使用する方法である。一実施例では、本方法は、PEDOT:PSS組成物を、そのような処理を受けていない（対照）組成物に比べて抵抗率を減少させる状況に晒すことを含む。好ましい状況は、一般に少なくとも1回の乾燥処理を伴う。また、前記方法の内の少なくとも一つの工程に乾燥処理を含むそのような組成物の製造方法も開示される。「乾燥処理」とは、少なくとも、直接的又は間接的に前記組成物から溶媒を減少させる、好ましくは交換された溶媒にする状況に晒すという意味である。

40

【0027】

本発明による前記乾燥処理には、大きな利点がある。特に、本発明の方法に於けるそのような処理工程の実施は、溶媒の減少を助ける事による、組成物の性能を改善する簡単で経

50

済的な方法である。好ましい実施は、溶媒の除去を促進させるため伝導性コーティング剤を外気に晒し、及び／又は加熱処理を伴い、それは抵抗率のような性能特性の改善に役立つことがわかった。さらに、そのような乾燥処理はほとんどの製造工程と共用でき、必要に応じて規模を大きくすることもできる。前記乾燥処理について詳しくは、以下の討議と例にて説明される。

【0028】

また本発明は、より好ましいPEDOT: PSS組成物を含むここに開示される組成物の内の少なくとも一つを含む電子光学品を大きく取り上げる。そのような物の一例としては、OLED又はそれに関係するデバイスがある。そのようなOLEDは、特に抵抗率のような性能特性の改善を促す一方、操作が困難なITO部品の使用を減らす、又は使用しないようにする。以下に示すように、本発明の主題は、OLEDホール注入層(HIL)として与えられる本発明の組成物の内の少なくとも一つを用いて、先のITO部品に取って代わるものを提供することである。

10

【0029】

従って、一観点で本発明は、チオフェン混合物中に存在する水(全部又は一部)を、少なくとも一つの他の溶媒で交換する方法を提供するものである。好ましい混合物は少なくとも一つのチオフェンを含み、より好ましくは任意に置換されたモノー又はポリチオフェンであり、さらに好ましくは水飽和BaytronTM製剤である。一実施例では、本方法は、以下の工程a)、b)、c)の少なくとも一つ、好ましくは全ての工程を含む。

a) 水を気化させるのに適した状況下で、容器内で少なくとも一種類の溶媒を加熱する工程。

20

b) 前記加熱された溶媒を、チオフェン混合物(水と少なくとも一つの任意に置換されたモノー又はポリチオフェンを含む)と接触させる工程。なお前記接触工程は、前記混合物から少なくとも水の部分を蒸気として取り去るために十分であるものとする。

c) 前記混合物から取り去られた水を、前記溶媒で交換させる工程。

【0030】

幾つかの発明の実施例では、実質溶媒加熱が同時に起こっているが、本発明の好ましい実施は、チオフェン混合物との接触前に溶媒を加熱する。好ましい加熱状況は、混合物からの水蒸気生成を促進する。理論に拘束されることなく、前記接触前の加熱は、前記チオフェン混合物と前記交換する溶媒との間の長い接触を低減させるのに役立つと思われる。そのような限定された接触には、混合物からの水分減少を促進し、加熱された溶媒での交換を増加させることを含む多くの利点がある。対照的に、従来の実施は、ゆっくりな液体加熱及び閉溶液接触に特徴付けられる、より伝統的な蒸留法に限定されていた。これらの方法は、交換する溶媒とチオフェン混合物との間の接触を最小限にするというようには、必ずしも考えられていない。また、そのような制限された接触は、水と交換する溶媒との間の電位(共有及び非共有)の結合を減少させる、または結合しないようにすると思われる。そのような結合は、チオフェン混合物から水の量を減少させる、又は水を除去する過去の多くの取り組みを妨げられると思われる。下記の討議からより明らかになっていくが、本発明のこれら及び他の特色が、特に多くのBaytronTM製剤を用いて、従来可能であったものよりも効率的な溶媒交換を供給する。

30

40

【0031】

さらに、本発明の好ましい実施は、チオフェン混合物の接触面積を考慮して、加熱された溶媒の接触面積を最大にする事を含む。理論に縛られることなく、チオフェン混合物の接触面積に比例して加熱された溶媒の接触面積を増加させることにより、交換する溶媒から混合物への熱移動を増加できると思われる。本発明の実施例では、加熱された溶媒の比較的大きい接触面積は、交換する溶媒から混合物へ熱を素早く又効率的に移動させることを促進する。またこの発明は、例えば水と交換溶媒との間の不要な結合の減少又は除去のような発明の目的を達成するのに役立つ。

【0032】

本発明には、他にも多くの重要な利点がある。

50

例えば、他の観点では、本発明は、少なくとも一つの転換された（溶媒交換された）チオフェン混合物から構成される又はそれを含む、かなり有用な組成物を提供する。好ましい転換されたチオフェン混合物は、任意に置換されたモノー又はポリチオフェン、特に水溶媒が全て又は部分的に少なくとも一つの他の溶媒で置換されたBaytronTM製剤から誘導される。この発明の実施例では、そのような転換されたチオフェン混合物が、相当する未転換（対照）混合物よりも、電氣的伝導性を良くすることがわかっている。さらに、そのような良い伝導性は、多くのBaytronTM製剤から作られた従来のフィルムやコーティング剤よりも薄いフィルムやコーティング剤で達成される。理論に束縛されることなく、本発明の好ましい実施は、より伝導性のある高分子配向を提供すると思われる。本発明の色々な特色は、BaytronTM製剤の用途を、良い伝導性と所望の厚さで最小限度のフィルム又はコーティング剤が含まれる様々な応用への拡大を促進させる。また、本発明の転換されたチオフェン混合物は、相当する未転換（対照）混合物と比較して、空気や湿気に対する安定性を改善させることがわかった。

10

【0033】

本発明の方法を熟考すれば、一つの方針又は組み合わせることによって、加熱された溶媒の接触面積を増やすことが可能であることは理解されるであろう。

例えば、一実施例では、前述の溶媒交換法はさらに、約1単位体積より多い加熱された溶媒に、約1単位体積のチオフェン混合物を加える工程を含み、例えば、前記混合物単位体積当たり、少なくとも約2単位体積の加熱された溶媒という様になる。加熱された溶媒の体積が多ければ、相対的に加熱された溶媒の接触面積が大きくなり、交換溶媒からチオフェン混合物へ熱を効率的に移動することができる。

20

【0034】

前記混合物に較べて、前記加熱された溶媒が比較的大きな接触面積を有するような形態で、前記加熱された溶媒、チオフェン混合物（或いは両方）が供給される。例えば、本方法の接触工程には、チオフェン混合物を容器内に、層流（フローストリーム）、ミスト、エーロゾル、或いはより大きな接触面積となるようなそれらの組み合わせとして添加することが含まれる。

【0035】

主に、絶対ではないが、加熱された溶媒は、容器内のプールとして供給され、そのプールは添加される混合物に較べて比較的大きな接触面積を有している。容器への混合物の添加は必要に応じて連続的でも断続的でもよく、例えば半連続的層流として、又は加熱された溶媒のプールに添加される前記混合物の滴下としてもいい。その他の例としては、本方法の接触工程は、加熱された溶媒の表面に沿って前記混合物を分散させることを含む。そのような分散は、チオフェン混合物に較べて加熱された交換溶媒の接触面積を最大にし促進させる為、継続的又は半継続的とすることができる。本発明のこの例では、交換溶媒、前記混合物（或いは両方）に限られた量でも可能で、特に有用な例である。幾つかの応用では、前記混合物を、加熱された溶媒の表面の下の方に添加することが望ましい。

30

【0036】

本発明の方法は概ね融通がきき、目的のチオフェン混合物中の水の全て又は一部分を、少なくとも一つの他の所望の溶媒で置換することに使われる。本発明のこの特色は、多くの任意に置換されたモノー及びポリチオフェンの用途、特に多くのBaytronTM製剤の用途をさらに高めるものである。例えば、これに制限されるものではないが、本発明は、BaytronTMM又はP製剤の予め決まった量の水を、異なる溶媒の組み合わせを含む少なくとも一つの他の溶媒で置換することに使用される。従って、沢山の新しいチオフェン混合物を作ることが可能で、特に様々な種類の転換された（溶媒交換された）BaytronTM製剤が作れる。溶媒又は幾つかの溶媒の組み合わせで交換された予め決められた量の水を有するそのような転換された製剤は、様々な新しい応用に用いることができる。

40

【0037】

理解されていくと思うが、本発明は様々な種類の溶媒と共存できる。一般に、交換溶媒は

50

一つの溶媒を含む。しかし、幾つかの応用では、交換媒体として溶媒を組み合わせて使うことが効果的で、例えば2～6種類の溶媒、好ましくは約2種類の溶媒を組み合わせて使う。他の実施例では、本発明の方法は、チオフェン混合物中の全て又は一部分の水を第1の溶媒（又は溶媒の組みあわせ）で交換されるようにする。仮に生じた転換されたチオフェン混合物が未交換の水を含むのであれば、その水はさらに第2の溶媒（又は溶媒の組みあわせ）で全て又は一部分さらに交換され、従ってさらなる転換された混合物を作ることができる。必要であればさらに溶媒交換を実施できる。本発明による特定の溶媒交換方法の選択は、特定の転換されたチオフェン混合物用の使用を含む認識されたパラメータによって誘導される。

【0038】

本発明のより具体的な溶媒には、水の蒸発に適した加熱状況にも安定なものが含まれる。本方法で使用する好ましい溶媒又は溶媒の組み合わせは、標準圧力（1 a t m）で少なくとも約100℃の沸点を有するものである。しかしながら、水溶媒が100℃以下又はそれ以上で蒸発する実施例では、例えば沸点が100℃以下又はそれ以上である他の溶媒がより望まれる。好例は、内部圧力が約1 a t m未満又はそれ以上の容器内で本方法が実施される。より具体的な交換溶媒の例には、水に混和性又は不溶性の溶媒だけでなく、極性又は非極性溶媒も含まれる。

【0039】

説明したように、本発明に従って転換された（溶媒交換された）チオフェン混合物の少なくとも一つを用いて、全て又は部分的に作られる組成物も本発明は提供する。一実施例では、その組成物は共沸混合物である。つまり、その組成物は分留によって2種類又はそれ以上の純粋な物質に分離することはできない。そのような共沸混合物には、水溶媒との接触によって加熱された溶媒の沸点が上昇する極大共沸混合物が含まれる。また、水溶媒との接触によって加熱された溶媒の沸点が低下する極小共沸混合物も含まれる。

【0040】

本発明の好ましい組成物には、相当する未転換（溶媒交換していない）チオフェン混合物よりも、標準的な方法により測定した時の電氣的伝導性が少なくとも一桁大きいという特徴がある。特にT O R - C Pのような本発明の転換されたポリジオキシチオフェンは、B a y t r o n^{T M} Pよりも約1桁から2桁大きな伝導性を示す。

【0041】

他の実施例では、本発明には、好ましくはコーティング剤のような組成物を前記混合物から形成することと、ここに定義される少なくとも1回の乾燥処理工程にその組成物を晒すことを含むより特徴的な方法がある。前記乾燥処理は本方法のc)工程（例えば溶媒交換工程）の後に実施されるのが好ましい。そのような処理は、必要に応じて1回又はそれ以上実施されても良い。より好ましい乾燥処理は、前記組成物から溶媒を除去するのに十分なまでに周囲の室温またはそれより高温に晒すことを伴う。一回以上の乾燥処理工程、例えば2回、3回、4回のそのような処理が望まれる実施例では、その乾燥処理は、特定の結果を成し遂げるために必要な同じ又は異なる方法であっても良い。そのような実施例では、前記乾燥処理は前後に並んで、又は断続的な構成で実施することができる。一般に、必ずではないが、約1日から2日以下の乾燥処理が、ほとんどの発明の応用で適している。約数時間未満、好ましくは2、3時間未満が、ほとんどの発明の応用で望ましい。そのような方法により生成された組成物もまたここで叙述される。

【0042】

また他の観点では、特にこの発明により供給される組成物から構成される又はその組成物を含むコーティング剤やフィルムなどの伝導性材料を、本発明は供給する。適切で好ましいフィルムには、少なくとも一つのポリマー、共重合体又は以下に開示されるようなそれらの混合物が含まれる。そのような伝導性材料は、帯電防止又は静電応用の使用によく適合する。

【0043】

また、ここで供与される組成物から構成される又はその組成物を含む伝導性コーティング

10

20

30

40

50

剤、好ましくは以下の性能特性：1) 良好な抵抗率、2) 良好な表面抵抗性、3) 良好な光学透過性の内の少なくとも一つを有する層として配置される伝導性コーティング剤も叙述される。好ましくは、そのような組成物は、少なくとも良好な抵抗率を示す。好ましい伝導性コーティング剤の例は、以下の説明で示される。

【0044】

また、この発明の組成物及びコーティング材料の内の少なくとも一つから構成される又はそれを含む製品も、本発明により供与される。

【0045】

一実施例では、その製品は電子光学用品であり、好ましくは以下に示されるような有機発光デバイス(OLED)である。

【0046】

他の観点では、本発明は、電子工学品、主に「書き込み」又は「印刷」による電子工学用品の有用な製造方法を提供し、その方法は下記の工程a)、b)、c)の少なくとも一つ、好ましくは全ての工程を含むものである。

a) ここに開示された前記組成物の少なくとも一つを、第1のポリマー層と接触させる工程、

b) 前記第1ポリマー層にホール(穴)、主にvia-hole又は相互連結のホールを形成する状況下で、第1ポリマー層の少なくとも一部を前記組成物で溶解する工程と、

c) 前記電子工学用品を製造する為に、前記組成物中の溶媒を蒸発させる工程。

【0047】

上述の電子工学用品の製造方法は、ホール設計の優れた書き込み又は印刷だけでなく、溶媒表面張力のより良い調節ができるなど重要な利点を有する。また、本方法により製造された電子工学用品や製品も供給される。

【0048】

好ましい実施例の詳細な説明

討議されるように、本発明は、多くのチオフェン混合物、好ましくは任意に置換されたモノー及びポリチオフェン混合物と会合した水の全て又は一部を置換するととも有用な方法を提供するものである。より好ましい混合物には、M又はPタイプとして供給されるBaytronTM製剤が含まれる。本発明には、帯電防止、静電コーティング剤、コンデンサー電極(例えばタンタル及びアルミニウム)及び印刷回路板のスルーホールめっき(PCBs)の製造時に有用な電気伝導性組成物の提供を含む様々な重要な応用がある。本発明のさらなる用途及び利点について、下記にて説明される。

【0049】

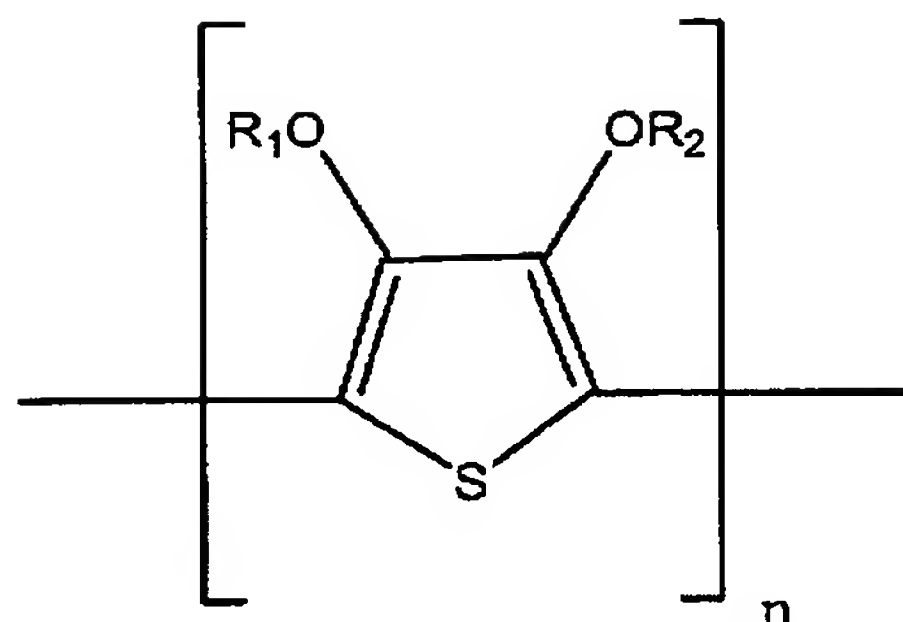
「転換された」、「溶媒交換」、「交換された溶媒」又はそのような単語又は表現は、所望の交換溶媒(又は溶媒の組み合わせ)で、前記チオフェン混合物と会合している水の一部又は全ての置換を意味する。好ましくは、前記水の置換は、前記混合物中にもともと存在する水の総体積の少なくとも約30%(w/v)、より好ましくは少なくとも約50%(w/v)、さらに好ましくは少なくとも約90%(w/v)、最も好ましくは少なくとも約99%(w/v)である。言及したように、本発明の目的は、所望の体積の交換溶媒又は溶媒の組み合わせで、少なくとも水の一部及び場合により本質的に水の全部を置換させるために十分な程度まで、前記チオフェン混合物中に存在する水の量を削減することである。多くの発明応用で、前記混合物中の水の、所望の溶媒又は溶媒の組み合わせによる実質完全な置換が一般的に好ましい。

【0050】

本発明は、様々な種類のチオフェン混合物と共用できる。チオフェン混合物としては、前記混合物が好ましくは対イオン、安定剤などのようなこれらに限定されるものではないが任意の他の成分を含み、ここに開示されるような、少なくとも一つの任意に置換されたモノー、又はポリチオフェンを含む材料が適用される。好ましくは、下記のI式及びII式で表されるカチオンチャージされたモノジオキシチオフェン及びポリジオキシチオフェンである。

【 0 0 5 1 】

【 化 2 】



I

10

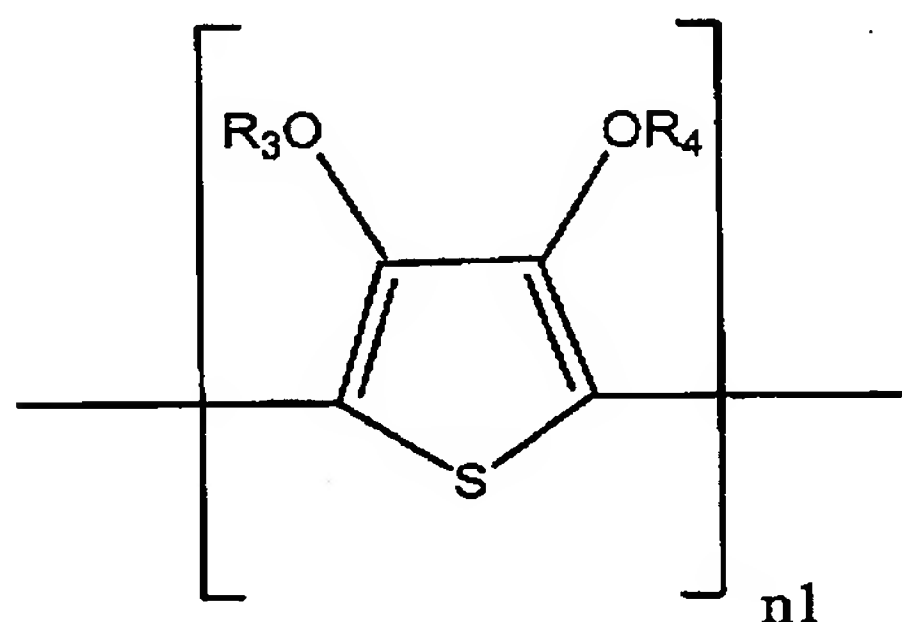
【 0 0 5 2 】

ここで、R 1 と R 2 はそれぞれ独立して水素又は任意に置換された C 1 - C 6 アルキル基、又は R 1 と R 2 が一緒に任意に置換された C 1 - C 6 ラジカルを形成し、好ましくは低アルキル基により任意に置換されたメチレンラジカル、C 1 - C 1 2 低アルキル又はフェニル基により任意に置換されたエチレン-1, 2 ラジカル、又は任意に置換されたシクロヘキシレン-1, 2 ラジカルを形成し、n は 1 であり、ポリチオフェンは下記の (II) 式により表される。

20

【 0 0 5 3 】

【 化 3 】



II

30

【 0 0 5 4 】

ここで、R 3 と R 4 はそれぞれ独立して水素又は、任意に置換された C 1 - C 6 アルキル基、又は R 1 と R 2 が一緒に任意に置換された C 1 - C 6 ラジカルを形成し、好ましくは低アルキル基により任意に置換されたメチレンラジカル、C 1 - C 1 2 低アルキル又はフェニル基により任意に置換されたエチレン-1, 2 ラジカル、又は任意に置換されたシクロヘキシレン-1, 2 ラジカルを形成する。好ましくは、式 II における n は 1 より大きく、好ましくは約 2 から 1 0, 0 0 0 であり、多くの応用で好ましいのは約 5 から約 5 0 0 0 である。

40

【 0 0 5 5 】

「任意に置換された」という言葉は、水素、置換又は未置換の (C 1 - C 1 8) - アルキル、好ましくは (C 1 - C 1 0) -、特に (C 1 - C 6) - アルキル、(C 2 - C 1 2) - アルケニル、好ましくは (C 2 - C 8) - アルケニル、(C 3 - C 7) - シクロアルキル、好ましくはシクロペンチル又はシクロヘキシル、(C 7 - C 1 5) - アルアルキル、好ましくはフェニル (C 1 - C 4) - アルキル、(C 6 - C 1 0) - アリール、好ましくはフェニル又はナフチル、(C 1 - C 1 8) - アルキロキシ、好ましくは (C 1 - C 1

50

0) -アルキロキシ、例えばメトキシ、エトキシ、n-又はイソプロポキシ、又は(C2-C18)-アルキロキシエステルでの置換を意味する。典型的な置換基としては、例えばハロゲン、特に塩素、フッ素及び臭素；低アルキル、炭素数が1~6のアルコキシ、アルケニル、アルキニル、ヒドロキシ、ケト、アリル、及びスルホン酸塩が含まれる。

【0056】

モノー及びポリジオキシチオフェンのより詳細な例は、米国特許5,766,515号、6,083,835号、5,300,575号、6,157,479号、EP-A440957号、EP-A339,340号に報告されており、その開示はここに参考文献として編入されている。興味深い特定のチオフェンは、必ずしも含む必要はないが、ジヒドロキシ又はポリヒドロキシ、及び/又はカルボキシル基又はアミド基、例えばラクタム基はN-メチルピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-オクチルピロリドンなど、このようなものを含む一つあるいはそれ以上の有機化合物を含むことができる。そのような有機化合物が望まれる場合の実施例では、前記モノー及びポリチオフェンはさらに、糖及びスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースのような糖誘導体；ソルビトール、マンニトールのような糖アルコール；2-フランカルボン酸、3-フランカルボン酸のようなフラン誘導体；エチレングリコール、グリセロール、ジ又はトリエチレングリコールのようなアルコールをさらに含むであろう。例えば、米国特許6,083,635号を参照されたい。

10

【0057】

多くの発明の実施例で、上記I及びII式のカチオンチャージされたモノジオキシチオフェン及びポリジオキシチオフェンは、それぞれ一つ又はそれ以上の適したポリアニオンと会合している。好ましいポリアニオンは、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸又はポリマレイン酸のような高分子カルボン酸のアニオン、又はポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸のような高分子スルホン酸のアニオンである。これらのポリカルボン酸及びポリスルホン酸は、アクリルエステルやスチレンのような他の重合できるモノマーとの、ビニルカルボン酸及びビニルスルホン酸の共重合体であってもよい。ほとんどの発明実施例で、ポリスチレンスルホン酸のアニオンは対イオンとして特に好ましい。

20

【0058】

ポリアニオンを供給する高分子酸の分子量は、好ましくは1000から2,000,000、特に好ましくは2000から500,000である。前記高分子酸またはそれらのアルカリ金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸及びポリアクリル酸などは市販による入手が可能であり、または既知の方法により調製することもできる。他の適したポリアニオンは、高分子酸のアルカリ金属塩及び相当する量の単量体の酸の混合物を含む。米国特許6,157,479号とそこに引用されている参考文献を参照されたい。

30

【0059】

さらに、上記IとII式による好ましいチオフェンは、そのR1、R2、R3及びR4がそれぞれ独立してC1-C4アルキルを表すか、あるいはそれらがC1-C4ラジカルを共に形成しているそのようなものを含んでいる。より好ましくは、前記モノチオフェンは、モノ-3,4-エチレンジオキシチオフェンのような任意に置換されたモノ-3,4-アルキレンジオキシチオフェンである。好ましいポリチオフェンには、ポリ-3,4-アルキレンジオキシチオフェンが含まれ、好ましくはポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンである。

40

【0060】

モノー及びポリジオキシチオフェンを含む他の好ましいチオフェンに関する開示は、米国特許5,294,372号と5,066,731号も参照されたい。

【0061】

本発明による特により好ましいモノー及びポリジオキシチオフェンは、BaytronTM 製剤 (Bayer Corporation, 100 Bayer Rd. Pittsburgh, PA 15205-9741) である。そのような高分子製剤は、有機伝導性ポリマーの製造に於いて非常に有用であると報告されている。そのような製剤に特有な例

50

としては、これに制限されるものではないが、M又はP製剤として称されるそれらのものが含まれる。好ましいPタイプ製剤は、CPUD2、CPP103T、CPP105T、CPP116.6、CPP134.18、CP135、CPP4531I、CPP4531E3及びCPG130.6を含む。好ましいBaytronTMM製剤は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の単量体である。

【0062】

本発明の実施前に前記BaytronTMMをその相当する重合体に転換させることは多くの場合有用であるが、この発明の方法に於けるBaytronTMMの使用は、溶媒交換されたBaytronTMM製剤が望まれる場合を特に想定している。BaytronTMMをその重合体に転換させる方法は、Bayer Corporationにより開示されている。

10

【0063】

また、適した置換又は未置換のチオフェン含有ポリマーのさらなる例については、以下の特許を参照されたい。米国特許4,731,408号、4,959,430号、4,987,042号、5,035,926号、5,300,575号、5,312,681号、5,354,613号、5,370,981号、5,372,924号、5,391,472号、5,403,467号、5,433,944号、5,463,056号、5,575,898号及び5,747,412号であり、これらは参考文献としてここにそれぞれ編入されている。

【0064】

述べたように、本発明は、様々な種類の溶媒及び溶媒組み合わせの使用と十分に共存できる。一般的に、交換溶媒又は溶媒組み合わせの選択は、使おうとする転換された(溶媒交換された)モノー又はポリチオフェンの使用を含む既知のパラメータによって導かれる。そのような溶媒のより特有用な例は、標準温度及び圧力下(STP)で少なくとも約100℃で安定である(即ち分解しない)ものである。好ましい溶媒の沸点は、STPで約100℃から約250℃の間である。さらに好ましい溶媒は、完全に又は一部水溶性で、或いは必要に応じて水に不溶性であってもよい。「溶媒組み合わせ」という語句およびそのような表現は、少なくとも2種類の相互混和性溶媒を意味し、好ましくは2,3,4種類のそのような溶媒である。

20

【0065】

適した溶媒のさらなる例としては、低アルキルアセトアミド、ジオール及びトリオールを含む低級アルコール、ピロリドン、低アルキルピロリドン、高アルキルピロリドン、低アルキルスルホキシド及びそれらの混合物がある。好ましい低級アルコールはグリコール又はグリセリンである。適した低アルキルスルホキシドには、ジメチルスルホキシド(DMSO)が含まれる。多くの発明実施例に於いて特に好ましい溶媒は、ジメチルアセトアミド(DMAC)及びN-メチルピロリドン(NMP)である。「低アルキル」という語句は、約1から20の炭素原子(枝分かれ鎖又は直鎖)を意味し、好ましくは1から10のそのような炭素原子、より好ましくは約1から4のそのような炭素原子である。

30

【0066】

本発明によるより特有用な溶媒及び共存溶媒は、例えば意図する用途によって様々である。そのような共存溶媒及び溶媒の例としては、これらに限定されるものではないが、アセトニトリル、ベンゾニトリル、低アルキルシアノアセテート、好ましくはメチルアセテート、ハロゲン化メタン、好ましくはジクロロメタン、ジエチルエーテル、低アルコキシエタン、好ましくはジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、ニトロメタン、プロピオニトリル及びプロピレン炭酸塩が含まれる。「低アルコキシ」という語句は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブチオキシを意味し、好ましくはメトキシである。好ましいハロゲン化メタンは、一部又は完全に塩素化又は臭素化され、例えばジクロロメタンとジブロモメタンである。

40

【0067】

溶媒組み合わせを提供する為、上述の好適な溶媒の一つ又はそれ以上を組み合わせること

50

ができる。溶媒組み合わせの例としては、NMPとDMAcの混合物があり、例えばそれら2つの溶媒の50:50(v/v)混合物がある。特定の溶媒組み合わせの選択は、転換されたチオフェンの意図する用途によって導かれる。

【0068】

先に述べたように、本発明は柔軟であり、一つの計画又はそれらの組み合わせの用途で実施される。本発明の好ましい実施には、適した溶媒又は溶媒組み合わせを得ることと、その溶媒を容器内に加えることを必要とする。一般に、前記交換溶媒又は組み合わせは、前記容器内で約100℃から250℃に加熱される。他の応用では1気圧以上又は未満が適当かもしれないが、ほとんどの発明実施例に於いて、前記容器の状態は、約1気圧で前記溶媒を晒すことをさらに含む。

10

【0069】

後で、1分あたり、任意に置換されたモノー又はポリチオフェンからなる混合物約1部を、少なくとも約2部の加熱された溶媒に対して添加する。

【0070】

好ましくは前記添加工程は、1分あたり約1部の前記混合物を約2から10,000,000部の加熱された溶媒に対して添加することをさらに含み、好ましくは1分あたり約3から100部の前記加熱された溶媒に対して添加する。前記加熱された溶媒(多量)と前記混合物(少量)との間の好ましい接触は、水蒸気を発生させるのに十分な熱を前記混合物中に素早く移動させる。本発明のこの例では、前記溶媒の体積が(前記混合物の体積に較べて)大きいほど、前記混合物への熱移動及び水蒸気の生成を促進させる。

20

【0071】

好ましい実施例では、前記混合物から水蒸気を前記容器から分離された凝縮物又は留出物として回収することが有効である。好ましくは、チャンバー又はトラップが、凝縮された水蒸気を捕捉し保持するために使用される。トラップは、必要ならば水蒸気の凝縮を促進させる為冷却器のような冷却装置を用いて構成される。トラップが使用される例では、回収された水の量を測定することができ、それによって、前記容器に入り前記混合物から捕捉された水蒸気の定量が可能となる。本発明のこの特徴には多くの利点があり、例えば溶媒交換工程が起きている時に、系から取り除かれた水の量を発明利用者がモニターすることを可能にする。さらに、利用者は、例えば前記交換溶媒の温度及び/又は反応容器への前記混合物の流速を調整することによって、水溶媒の除去期間及び程度を調節できる。従って利用者は、トラップに回収された水の簡単な検査によって、溶媒置換を容易に計量できる。前記混合物から除去された水の正確な量は、例えば転換された混合物の意図する用途に非常に依存する。好ましくは、水の約100%(w/v)未満が混合物から蒸気として除去され、より好ましくは水の約1%(w/v)から約95%(w/v)が除去される。

30

【0072】

上述の方法の具体的な改作は、溶媒交換工程を促進させることができる。例えば、前記チオフェン混合物と前記交換溶媒とのかなり完全な混合状態を提供することは、しばしば非常に有効である。好適な状態は、BaytronTMPの粒径が約1ミクロンを超えるアグロメレーション(凝結)を減少させるか妨げる。多くのBaytronTMP製剤は、それぞれの粒子が約1ミクロンの大きさである分散として供給される。かなり完全に混合された状態が使用された実施例では、不適当な大きな粒子の存在やアグロメレーションを減少させるか又は防止することができる。転換されたBaytronTMP製剤は、よりよい均一性を有することができる。様々な種類の混合用具が、前記のようになかなり完全に混合された状態を提供する為に使用される。そのような用具の具体的な例を以下に挙げる。

40

【0073】

本発明実施例のより具体的な例では、本方法はさらに前記加熱された溶媒を少なくとも1種類の不活性ガスと接触させる工程を含む。前記混合物から前記水溶媒の除去を促進させる為、ガスは一般的に前記容器内に流体として又はジェット流として加えられる。好まし

50

くは、以下に説明されるように、前記ガス流は、気化した水のチャンバー又はトラップの方への移動を促進させるように構成される。適切なガスの例としては、窒素、希ガス（ヘリウム、アルゴンなど）又はそれらの混合物などがある。所望により、容器内の溶媒の冷却を最小限にするため、前記加熱された溶媒の温度程度にガスを予め加熱することもできる。ガスは、ガスポンプの使用を含む幾つかの方法で容器内に加えられる。容器に導入されるガスの体積は、意図する用途によって様々であるが、一般的に容器からチャンバー又はトラップへの水蒸気の十分な除去を提供するのに十分であればよい。

【0074】

所望の量の水が交換溶媒又は溶媒組み合わせによって置換された後、転換されたチオフェン混合物が前記容器から、一般的には分散系として回収される。本発明のこの例では、前記分散系は、本質的にNMPとBaytronTM P、又はDMAcとBaytronTM P、又はエチレングリコールとBaytronTM Pから成り立っている。本発明によるそのような分散系は、BaytronTM 製剤に意図されたそれら特有の応用を含めここに開示された用途に良く適している。必要であれば、同じ又は異なる溶媒の組み合わせを含む1種類又はそれ以上の他の所望の溶媒を導入するため、既に転換されたチオフェン混合物に、本発明の溶媒交換法を例えば1回、2回、3回と繰り返してもよい。

【0075】

本発明によるより具体的な溶媒交換方法は、ジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチルピロリドン（NMP）又はエチレングリコールを、少なくとも1つのポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン調剤を含むコロイド水分散中の水と交換させる工程を含む。好ましい調剤の例は、BaytronTM であり、より好ましくはBaytronTM Pである。ある発明実施例では、前記方法は以下のa)、b)、c)工程の少なくとも一つ、好ましくは全てを含む。

- a) 第一の容器内でジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチルピロリドン（NMP）又はエチレングリコールを、約100℃から約250℃の間の温度で加熱する工程、
- b) 前記加熱されたジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチルピロリドン（NMP）又はエチレングリコールを、水とポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェンを含むコロイド水分散系と接触させる工程と、なお前記分散系は毎分約0.1から約1000 mlの速度で、好ましくは毎分約1から100 mlの速度で、より好ましくは毎分約10 mlの速度で前記加熱された溶媒の表面に添加され、前記接触は、前記分散系から少なくとも水の部分を蒸気として取り去るために十分であるものとし、
- c) 前記分散系から蒸気として除去された水を、前記ジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチルピロリドン（NMP）又はエチレングリコールと交換する工程。

【0076】

前述の方法のある実施例では、その方法はさらに、前記容器から少なくとも水の部分を蒸気として除去する工程を含む。所望により、その水蒸気は、少なくとも1つの共存溶媒を含む第2の容器（例えばチャンバー又はトラップ）に回収されるか又は凝縮される。前記共存溶媒は、前記容器で使用された交換溶媒と同一又は異なってもよい。本発明例では、前記方法はさらに、少なくとも一つの共存溶媒を含む第2の容器に、前記水蒸気を凝縮する工程を含む。

【0077】

述べてきたように、前記交換溶媒（又は溶媒組み合わせ）とポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン調剤との間の接触を最大にすることが通常望ましい。例えば、前記混合物の量に対して、ジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチルピロリドン（NMP）又はエチレングリコール溶媒の量の割合をできれば1倍より大きく、好ましくは約1.5から約10,000,000倍又はそれ以上、より好ましくは約2から10倍である。

【0078】

本方法の好適な例では、前記任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフェンはコロイド水分散系として得られ、好ましくはまた少なくとも一つの対イオンを含んでいる。より好ましくは、前記対イオンはポリスチレンスルホン酸で、前記任意に置換さ

10

20

30

40

50

れたポリ-3,4-アルキレンジオキシチオフエンはポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエンである。そのようなポリジオキシチオフエンの特徴的な例は、BaytronTM Pである。

【0079】

本発明による特有な方法は、前記混合物から組成物を形成する工程を含み、好ましくはそこから伝導性コーティング組成物を形成し、又少なくとも1回の乾燥処理にその組成物を晒す工程を含み、好ましくは上記に述べた方法のc)工程(溶媒交換工程)の後に前記乾燥工程を行うことを含む。一般的に前記組成物の形成には、前記容器からその材料を、例えば濾過、遠心分離及びそのような方法を使って行われる単離を含む。

【0080】

少なくとも良好な抵抗率を有する組成物の生成を促進する限り、様々な乾燥処理工程を本発明は使うことができる。「良好な抵抗率」という表現は、約0.1から約1(ohm-cm)の抵抗率を意味し、例えば約10nmから250nm、好ましくは約40nmから150nmの膜厚を有する組成物で0.02から0.6(ohm-cm)である。さらに、好ましい乾燥処理工程は、例えば約100から10,000(ohm/sq)の良好な表面抵抗をもたらし、約10nmから250nm、好ましくは約40nmから150nmの膜厚を有する組成物で、200から650(ohm/sq)の好適な表面抵抗をもたらし、又さらに好ましい乾燥処理工程は、良好な光学透過性を有する組成物をもたらし、それは約300nmから600nmで例えばBaytron-Pのような適当な対照と比較した場合に少なくとも70%以上、好ましくは少なくとも90%以上である。

【0081】

本発明のより特徴的な伝導性コーティング剤は、ここに開示された少なくとも一つの組成物を含有し、一般的には1,2,3種類のそのような組成物を含有し、好ましくは少なくとも一つの以下の特性を有する組成物の一つを含有する。1)約0.01から1(ohm-cm)の抵抗率；2)約100から10,000(ohm/sq)の表面抵抗；3)約10nmから250nmの膜厚；及び4)約300nmから600nmの波長で少なくとも90%以上の光学透過性。より好適な組成物は少なくともそれら特性の2つを示し、さらにより好ましくはそれら全てを示す。

【0082】

コーティング剤として提供されここに開示されるそれら組成物が特に、抵抗率と表面抵抗に関係する可能性があることは明白である。一般的に、抵抗率と表面抵抗との関係は以下の数式で定義される。

【0083】

【数1】

$$\text{抵抗率} = \pi e / (\ln 2) * k * t * (V / I)$$

【0084】

ここで、V(計測された電圧)/I(加電流)は4点プローブ測定法によるohm/sqの単位で示される表面抵抗であり、 $\pi e / (\ln 2)$ は定数で、kは(膜厚、プローブ間隔及び試料の大きさに関係する)幾何学修正因数であり、tは膜厚である。

【0085】

討議されるように、本発明は様々な適当な乾燥処理を使うことができる。例えば、ある実施例では、前記乾燥処理は、本発明の組成物、好ましくはコーティング組成物を約室温(25℃)から200℃の間の温度に1日(24時間)未満晒す工程を含む。先に述べたように、本発明の方法は、必要があれば、少なくとも2回の同一又は異なる乾燥処理工程を含むことができる。より具体的な乾燥処理は、前記組成物を約50℃から150℃で12時間未満晒すことを含む、好ましくは約80℃で5時間未満、一般的には約1時間かそれ未満、例えば約1分から15分である。

【0086】

より具体的な実施例では、前記乾燥処理は、前記コーティング組成物を室温(25℃)で

約2時間未満晒す工程を含み、その後約80℃で約1分から15分間の乾燥処理がなされる。

【0087】

好ましくは前記組成物は約50nmから1000nm、より好ましくは約60nmから750nmの厚さを有する。

【0088】

また討議されたように、本発明は、ここに開示された溶媒交換法に従って作られた組成物も提供する。そのような組成物の例としては、任意に置換されたモノー3,4-アルキレンジオキシチオフエン又はポリー3,4-アルキレンジオキシチオフエンがある。好ましくはその組成物は、約1% (w/v) から約100% (w/v) のジメチルアセトアミド (DMAC) 又はN-メチルピロリドン (NMP) 又はエチレングリコールを有する。好ましくは、前記任意に置換されたモノー3,4-アルキレンジオキシチオフエンは、BaytronTM Mとして市販入手が可能なモノー3,4-エチレンジオキシチオフエンである。また好ましくは、前記任意に置換されたポリー3,4-アルキレンジオキシチオフエンは、BaytronTM Pかそのような市販入手が可能なポリー3,4-エチレンジオキシチオフエンである。

10

【0089】

本発明による好適な組成物は、上記に開示した添加剤のようなものの少なくとも一つを含むことができる。そのような添加剤の例としては鉄トルエンスルホン酸 (BaytronTM C) がある。前記鉄トルエンスルホン酸は、前記組成物中に微量存在することが好ましい。

20

【0090】

幾つかの実施例では、この発明の組成物と少なくとも一つの添加剤とを結合させることが望ましい。適切な有機高分子結合剤及び/又は有機低分子架橋剤が、本発明によるコーティング溶液に添加される。適切な結合剤は、例えばEP-A 564911に述べられている。EP-A 564911出願により提供されるそれらエポキシシランが、特にガラス上の接着層製造のために、本発明による前記コーティング溶液に添加される。

【0091】

特徴的な転換されたポリジオキシチオフエン組成物は、好ましくは、当分野において知られるカチオン形態での溶液又は分散として使用される。それは、例えば前記チオフエンを酸化剤で処理することによって得られる組成物の形態である。ペルオキシジ硫酸カリウムのような既知の酸化剤が、一般的に酸化に使用される。また一般的に、酸化されたモノー及びポリジオキシチオフエンは正電荷を獲得する。そのような電荷の数と位置については本発明を理解し認識する上で必要ない為、これらの電荷は上記の式I及びIIには示されていない。

30

【0092】

本発明によるより具体的なポリジオキシチオフエンは、ヒドロキシ基とカルボキシル基を含む式IとIIの化合物を、ポリチオフエンカチオンとポリアニオンの合計に基づいて、即ち前記溶液中の総固形分に基づいて、1から100,000%重量、好ましくは10から1,000%重量含む。この発明のより好ましい組成物は水溶性である。

40

【0093】

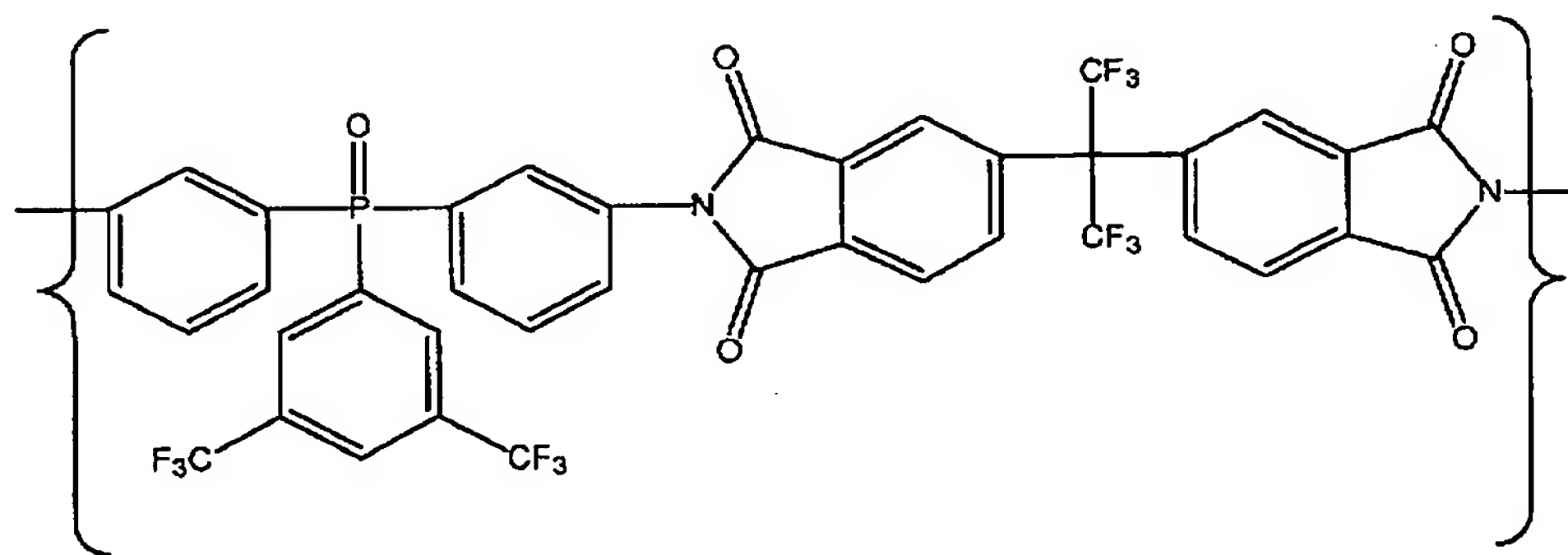
また討議されたように、本発明は特にコーティング剤や膜の形態における幅広い範囲の組成物を供給する。好ましいコーティング組成物は、少なくとも一つの上述の転換され(溶媒交換され)任意に置換されたポリチオフエンと、少なくとも一つの適当な有機ポリマー、共重合体又はその混合物を含む。前記転換されたポリチオフエンにそのようなポリマーを添加する方法は、当分野で知られており、以下に例示される。適当なポリマー、共重合体及び混合物には、制限されるものではないが、ポリカルボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、任意にガラス繊維で強化されたエポキシ樹脂、セルローストリアセテートのようなセルロース誘導体、ポリエチ

50

レン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンが含まれる。膜を製造する時に使用する好適なポリイミドの例には、TOR-NC (Triton Systems, Inc.)、Matrimid (1 (又は3) - (4-アミノフェニル) - 2, 3ジヒドロ-1, 3, 3 (又は1, 1, 3) - トリム5-アミンを含む1, 3-イソベンゾフルランディオン, 5, 5'-カルボニルビス-ポリマー) (Ciba) と、Aurum (三井東圧) が含まれる。TOR-NCは、下記の式IIIで表される化学構造を有する。

【0094】

【化4】



III

【0095】

本発明のより好ましいコーティング剤とフィルムは伝導性で、少なくとも一つの前記転換されたチオフェンを、前述のポリマー、共重合体、グラフト共重合体（例えばTOR-NC、Matrimid、Aurum又はその混合物）に対して、重量比で約10:90から約0.1:99.9、好ましくは6:94から約0.5:99.5含む。好適な膜組成物は、TOR-NCポリイミドと転換されたBaytronTMP製剤（TOR-CP、以下参照）である。他のポリイミド及び／又はポリジオキシチオフェン組み合わせも、他の応用ではより適しているかもしれない。

【0096】

BaytronTMPポリジオキシチオフェン（又はBaytronTMMから作られたポリチオフェン）が水溶媒の少なくとも約90% (w/v) をNMP又はDMAc又はエチレングリコールで交換させる、好ましくは水溶媒の少なくとも約95%をNMP又はDMAcで交換させる、より好ましくは少なくとも約99% (w/v) から100% (w/v) 交換させる発明実施例では、前記転換されたBaytronTM製剤はしばしばTOR-CPとしてここに言及される。

【0097】

TOR-CPから作られたより好ましいコーティング膜は、関連するポリイミドに比べて約0.5% (w/v) から5% (w/v) の前記TOR-CPを含み、好ましくは約1% (w/v) から4% (w/v) である。図面と下記を参照されたい。

【0098】

本発明の好適なコーティング材料は、NMP又はDMAc又はエチレングリコールで交換されたTOR-CPを含むこの発明の少なくとも1種類の前記組成物を約1mg/m² から約500mg/m² 含む。前記TOR-CPは、少なくとも一つのMatrimidとTOR-NCを含む関連する一種類又はそれ以上のポリイミドを含むことができる。勿論ここに開示されるような他の組成物が、他の応用ではより適していることもあり得る。さらに、好適なコーティング材料は、約300nmから約700nmで約0.0001から約0.05の光学密度を有する。また好適なものは、BYK Gardner Haze-gard plus machineによって測定された時に、約10%から約95%又はそれ以上、好ましくは80%から90%又はそれ以上の光透過性を示すそれらコーテ

10

20

30

40

50

ィング材料である。そのようなコーティング組成物はしばしばさらに、上述の少なくとも一つの添加剤を含む。約80%以上の光透過性を有するコーティング組成物は、しばしば多くの光学応用で好まれる。

【0099】

好適な伝導性フィルムとコーティング剤を含むこの発明の組成物は、米国特許5,766,515号、6,083,835号、5,300,575号と6,157,479号に開示されている認識された方法を参照する事により製造することができる。好適な製造方法には、例えば、噴霧、ドクターブレードによる塗布、浸潤、ローラー塗布用具による塗布、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷のような印刷方法による塗布、カーテンキャストィングなどがあり、室温で又は300℃までの温度で、好ましくは200℃までの温度で乾燥することができる。好適な基体は、ガラス又はプラスチックフィルム（例えばポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリカルボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン又はポリイミドフィルム）のような透過性の基体である。

10

【0100】

本発明はさらに他にも用途がある。例えばここに開示された前記組成物、フィルム、コーティング剤は、有機又は有機繊維または関連する基体の幾つか又は全てを被膜するために使用できる。そのような繊維の例には、KevlarTM（アラミド）、ポリエチレン、PBO（ポリベンゾオキサゾール）、ポリエステル、ナイロン、ポリアミド、ガラス、それらの組み合わせなどの全て又は一部から作られたものが含まれる。好適な繊維は約0.5から50デニール、好ましくは約1から約10デニールである。本発明の組成物、フィルム、コーティング剤の応用は、繊維の電気伝導性を改良するのに役立つ。

20

【0101】

本発明はまたエレクトロスピニングによりスピニングコートされたフィラメント、特にモノフィラメントの製造技術を使うことができる。Molecular NanotechnologyのFourth Foresight Conferenceでの、Reneker, D. H. による「Nanometer Diameter Fibers of Polymer Produced by Electrospinning」を参照されたい。

【0102】

幾つかの応用で、例えば電気伝導性を増加させる為などに、前記フィルムとコーティング剤をアニールすることが有効である。様々な種類の好適なフィルムとコーティング剤をアニールする方法は、例えば米国特許6,083,635号に開示されている。

30

【0103】

この発明の前記コーティング剤とフィルムは、例えば意図する用途及び所望の透過性と伝導性パラメータによって、様々な厚さでを使用することができる。好適な厚さは約0.005から約500μmで、好ましくは約0.05から約10μmである。この発明の好適な伝導性コーティング材料は、約10から10¹²Ω/sqの表面抵抗を有する層として構成される。さらに好適なものは約10から4000Ω/sqの表面抵抗を示すコーティング剤で、好ましくは約10から2000Ω/sq、より好ましくは約10から1000Ω/sqである。

40

【0104】

ここに開示され、また2001年2月16日に受理された先の米国特許仮出願06/269,606号に開示されているように、様々な種類の有機溶媒からなる伝導性ポリマー系、特にTOR-CPTMが供給されている。TOR-CPは、NMPのように、PEDOT:PSSからなる有機溶媒系で、水分が3%未満ととても低い水分含有量を有している。本発明は、電子光学デバイス応用に適したTOR-CPからなるコーティング剤の更なる研究である。電気抵抗測定結果は、Bayer AGにより供給されるPEDOT:PSS（商標Baytron-P）のような現在の技術水準の伝導性ポリマー系よりも、TOR-CPを用いて製造されたコーティング剤の方が高い電気抵抗率を示した。その上、T

50

o r - C P を用いたコーティング剤の光学透過性は、B a y t r o n - P と同等である。さらに、生じたコーティング剤は周囲の実験室環境でとても安定である。保護されていない外気に1ヶ月以上晒しても、コーティング性能のいかなる低下も出願人は観測していない。B a y t r o n - P を用いて作られ、同じ期間、同じ環境に置かれたコーティング剤は劣化し（ひどく柔らかくなった）、おそらく湿気によるものであろう。

【0105】

T o r - C P 由来の前記コーティング剤の優れた電気伝導性、高い光学透過性及び環境安定性は、T o r - C P が多くの電子光学デバイス応用の理想的な材料候補であることを示唆する。その上、T o r - C P の低含水量は、I T O 電極を含む電子光学デバイスの製造を簡単にするという付加価値を与えるであろう。加えて、T o r - C P 由来のコーティング剤の非酸性と非吸湿性は、T o r - C P を用いて作られたデバイスの長寿命、性能劣化の減少をさらに示唆するものである。さらにT o r - C P 由来のコーティング剤に特有な性能は、ある応用では現在のI T O の透過性電極が、T o r - C P 由来のコーティング剤によって取って代わることを示唆する。そのような場合、全て有機性材料を基にした電子光学デバイスが実現され、多くの電子光学デバイスの製造コストを大幅に減らせ、柔軟な基体を必要とする進歩した電子光学デバイスを製造する機会を与える柔軟なプラスチック（又はポリマー）基体を含むことができる。

10

【0106】

その上、特別に設計されたコーティング作製工程を使用することによって、前記T o r - C P コーティング剤の光学透過性を低下させることなく、その電気伝導性をかなり大きくさせることができる。

20

【0107】

本発明による伝導性フィルム及びコーティング剤は、良好な伝導性を要する幅広い分野での用途を見出すものであり、例えばエレクトロルミネセントディスプレイでの電極として、LCDディスプレイに、固体電解質キャパシターに、例えば印刷回路の製造時における銅、ニッケルのような金属蒸着用、太陽電池に、電気クロムディスプレイに又は電磁放射のスクリーニング用に又は電荷の誘導用に、例えばブラウン管で又は金属上の耐腐食性コーティング剤として、タッチスクリーンの製造用になどの用途である。応用の他の分野では、例えばハロゲン化銀写真術、ドライプレートシステム、電子写真術などの写真製造システムである。

30

【0108】

本発明の伝導性コーティング剤とフィルムは、例えば米国特許6,083,635号に報告されているような更なる層を持った任意のコーティング剤にもよく適している。

【0109】

また本発明により提供されるものには、ここに開示される少なくとも一つの前記組成物を含むか又はそれから構成される製品も含まれる。そのような物の例には、これらに制限されるものではないが、放射線防止パネル、帯電防止コーティング剤、電池、触媒、防水パネル、エレクトロクロム窓、エレクトロクロムディスプレイ、電磁遮蔽材、電子機械アクチュエーター、電子メムブラン、包埋アレイアンテナ、燃料セル、赤外線反射体、知能材料、光起電力電池のような接合デバイス（P V）、リソグラフィレジスト、耐腐食性塗料、非線形光学デバイス、伝導性塗料、高分子電解質、碗型レーダー、酸化還元コンデンサー、シーラント、半導体回路、センサー、高感度ウィンドウ、電気通信デバイス、導波管、又はワイヤー（低電流）などがある。好ましくは、前記電子機械アクチュエーターは、生物医学デバイス、マイクロポジショナー、マイクロ選別機、マイクロピンセット又はマイクロ弁の一つである。また好ましくは、前記センサーは、生物学、化学、電気化学、照射線量、機械的衝撃、温度、温度制限又は時間-温度センサーの一つである。

40

【0110】

討議されたように、発光ダイオード（L E D ' s ）や光起電力電池のような多くの電子光学デバイスは、電極材料として、電気伝導性で光学透過性のフィルム／コーティング剤を必要とする。現在、電子光学デバイスの透過性電極は、I T O で被覆されたガラス基体か

50

ら作られている。ITOはしかしながら重大な欠点を有する。その製造工程は、管理されたガス雰囲気下での真空蒸着などのように、比較的扱いづらく、コストのかかる技術を伴う。その上、ITO膜の脆弱性のため、大きな面積の基体上に又はフレキシブルな基体上に前記ITO膜を形成することは困難である。

【0111】

現在、透過性で伝導性のポリマー及びそれらコーティング剤は、有機発光ダイオード（OLED's）におけるホール注入層として最良の材料候補であると考えられている。この応用では、薄い層（厚さが20nm未満）の透過性伝導性ポリマーが、スピンコーティング法のような溶液フィルムキャストリング工程を使用することにより、ITOで被覆された基体上に蒸着される。上述のように、ITO層はガラスのような固い基体上に真空蒸着法により蒸着される。前記ITOは湿気及び他の酸をもとにした化学薬品にとっても敏感に反応する為、ITO上にホール注入層を作るには、複雑な工程と基体材料の選択にかなりの制限を要する。

10

【0112】

電気伝導性で光学透過性のコーティング剤は、ポリアニリン（PANI）を含む溶液（米国特許5618469号）とPEDOT/PSSポリマー分散系（欧州特許686662号）を用いて上手く製造されているが、これら上述の技術発明には実際の電子光学デバイスの製造に於いて重大な制限がある。例えば、前記PANI系は安定でなく、そのためそのデバイス性能は時が経つと共に急速に低下することがよく知られている。注意深く作製されたPEDOT:PSSがベースのデバイスは使用時に安定していることが知られている。しかしながら、現在利用できるPEDOT/PSSポリマーは水ベースの系である。そのため、ITOで被覆された基体上にPEDOT:PSSコーティングを作製するには、複雑な製造工程を要する。さらに前記PEDOT:PSS系の親水性が、湿気防御バリアーさえも通して湿気を引き付けるため、使用時の早期の故障を誘引する。上述のように、本発明による更なる製品は、少なくとも一つ、例えば一つ、二つ、三つ又はそれ以上の電子光学用品を含むあるいはそれから構成される。好適な用品は有機発光ダイオード（OLED's）、電子光学スイッチ、光起電力電池およびそのようなものを含む。

20

【0113】

好適な実施例では、前記OLEDは、共に連結して作用する以下の部品：1）金属カソード；2）電子輸送層（ETL）；3）有機エミッター；4）ホール注入層；及び5）ガラス基体層の少なくとも一つ、一般的には全てを含む。任意に、前記OLEDはさらに、前記のものと連結して作用するインジウムがドーブされた酸化スズ（ITO）アノードを含む。そのようなOLED構造の説明は、Cropper, A. D. によるOrganic Light-Emitting Materials and Devices IV, Kafaifi, Z. h. Editor, Proceedings of SPIE, Vol. 4105 18-29 (2001)で報告されている。特に「OLEDの基本構造」という題が付けられているCropper, A. D. による図2を参照されたい。「共に連結して作用する」という表現は、前記OLEDが適切に機能するために必要な配置に於けるそのような部品の連合体を意味する。

30

40

【0114】

本発明の目的は、前記OLEDのITOを、ここに開示された前記組成物の少なくとも一つ、好ましくは前記伝導性組成物の一つで置き換えることにある。本発明のこの特色は、より良好な性能特性、特に改良された伝導性と光学透過性を含む利点を供与するものである。本発明の好適なOLEDは、ホール注入層（HIL）として提供されるここに開示された少なくとも一つの前記組成物を含む。特に好ましいOLEDはHILとしてTOR-CPを含む。

【0115】

本発明のより詳細な例では、前記OLEDは約0.02%から0.2%のピーク外部量子効率を有し、好ましくはそのようなOLEDが約4から8ボルトで作動する時である。

50

【0116】

さらに好適な本発明のOLEDは、約1から8ボルトの適用バイアスで、約0.5から21m/Wのピーク出力効率を有する。

【0117】

またさらに好適なOLEDは、約7000から9000cd/m²の輝度を有する。好ましくは、OLEDは約4から8ボルトで、約10,000から50,000cd/m²の最大輝度を有する。

【0118】

上述のように本発明はまた、書き込み又は印刷操作によって電子工学用品を製造する為の適した方法を提供するものである。好ましくは、そのような方法は、例えば少なくともa)工程が少なくとも一度は繰り返されるように、繰り返して又は半繰り返して実施される。ある方法では、電子工学用品を印刷又は書き込むために、a)、b)、c)工程が2回以上繰り返される。

10

【0119】

本方法の他の好適な実施例では、前記組成物中の溶媒交換により前記第一ポリマー層の溶解によって作製されたホール(via-hole又は相互連結)が、第一ポリマー層と接触する第一末端と、基体層と接触する第二末端とを含む。そのホールは、本方法による組成物で実質満たされており、好ましくは標準的なインクジェットプリンターを用いてなされる。ある適したインクジェットプリンターは、本発明の組成物を分散させるための少なくとも2つのノズルを備え、各ノズルは必要に応じて同一の又は異なる組成物から構成される。好ましくは、少なくとも一つの前記組成物はポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含み、その組成物はさらにポリスチレンスルホン酸を含んでいてもよい(PEDOT/ PSS)。電子用品の製造方法で使用するより好適な組成物は、BaytronTM-P又は適したBaytronTM-Mのポリマーである。

20

【0120】

電子工学用品の製造方法の一実施例では、前記第一ポリマー層は、例えばポリビニルフェノール、ポリイミド及びポリカーボネートのような誘電ポリマーを含む又はそれから構成される。好ましくは、前記基体層は前記組成物の溶媒に不溶性である。好例となる基体はガラスである。

【0121】

他の発明例では、本方法により製造される電子工学用品は、高電圧入力を低電圧出力に、又は低電圧入力を高電圧出力に換えられるインバーターである。インバーターの製造方法と使用方法については既に述べられている。より好適なインバーターは、回路が少なくとも一つのソース電極と少なくとも一つのドレイン電極を有する電子回路の部品である。一般的には、そのような電極は互いに約1から10μm離れている。例えば、そこに引用されている参考文献と共に、Dagni, R. によるChemistry and Engineering, January 1, 2001, pp. 26-27を参照されたい。

30

【0122】

また本方法の発明は、約-20Vから約0Vの間の好適な出力を有する有用な電子回路を製造する為に使用することができる。また、有用な電子回路は約0Vから約-20Vの入力を有する。電子回路の製造方法と使用方法については既に述べられている。例えば、ここに参考文献としてその開示物が編入されているが、plasticlogic.comのウェブサイトを、そこに引用されている参考文献と共に参照されたい。

40

【0123】

上述のように、本発明はまた、この発明の電子工学用品を含む製品を提供する。好例となる製品には、液晶ディスプレイ、電気泳動インクディスプレイ、ポリマー分散液晶(PDLC)又は消費財での使用に適した高感度ラベルのような識別札などが含まれる。特にそのような消費財の例には、玩具またはスーパーマーケットの商品などが含まれる。

【0124】

ある発明実施例では、電気伝導性で光学透過性で有機溶媒を基にしたポリマーコーティング

50

グ剤が提供される。また、その柔軟性と環境安定性がよく考慮された応用品の製造方法も供与される。

【0125】

さらに本発明はまた、同じ材料から作られている透過性電極を有する電子光学デバイス用に準備されるコーティング剤で、電気伝導性のような特性が改良された有機溶媒を基にしたポリ（エチレンジオキシチオフエン）：ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）伝導性ポリマーのコーティング剤の製造方法にも関係する。この実施例では、前記有機溶媒を基にしたポリマー系は、現在の技術であるインジウムがドーブされた酸化スズ（ITO）の透過伝導性層で抱える問題点を有しない。そのため、電子光学デバイスの製造方法がより簡単になる。その上、前記有機溶媒を基にした伝導性ポリマー系から得られたフィルムの高い伝導性と光学透過性が、有機発光ダイオード（OLED's）、光起電力電池、電子光学スイッチなどのような多くの電子光学デバイス応用に於ける前記ITO層に取って代わる可能性を示唆する。

10

【0126】

下記の例8に示されるように、透過伝導性ポリマーの薄い層（厚さが20nm未満）がITOが被覆された基体上に、スピncコーティング法などの溶液フィルムキャスト法の使用により堆積される。前述のように、ITO層は、ガラスのような固い基体上に、真空蒸着法によって堆積される。ITOは湿気や他の酸を基にした化学薬品にとっても敏感に反応する為、ITO上にホール注入層を形成するには、複雑な工程と基体材料の選択に厳しい制限を要する。

20

【0127】

本発明によるさらに好適な伝導性コーティング剤は、約10層未満でスピncコートされた時、好ましくは5層未満、より好ましくは1, 2, 3層スピncコートされた時に、約10ohm/sqから1000ohm/sqの表面抵抗を有する。幾つかの発明応用ではもっと薄い層がより適しているかもしれないが、好適なスピncコートされた層は約1000nm未満の厚さであり、より好ましくは約100nmの厚さである。

【0128】

さらに好適な伝導性コーティング剤は、ここに開示される従来の方法によって測定される少なくとも約80%、好ましくは約85%以上、より好ましくは約86%から95%の光透過率を有する。また好適な伝導性コーティング剤は、約10層未満、好ましくは約5層未満、より好ましくは1, 2又は3層スピncコートされた時に、そのような好ましい光透過性能を示す。幾つかの発明応用ではもっと薄い層がより適しているかもしれないが、好適なスピncコートされた層は、厚さが約1000nm未満、より好ましくは100nm未満である。そのような好適な伝導性コーティング剤は、アノード電極としての利用を含む様々な応用範囲がある。例えば、例9と図14～図15を参照されたい。

30

【0129】

前記アノード電極が、ここに開示される伝導性コーティング剤を一つ又はそれ以上含む又はそれらから構成される実施例では、そのような電極は約5kohm/sq未満、好ましくは約1kohmから2kohm/sq未満の表面抵抗を有する。また好適な電極は、少なくとも約85%の光学透過性を有する。

40

【0130】

また本発明による好適な伝導性コーティング剤は、Ln-Ln伝導率グラフに示されるような好ましい抵抗率と伝導率を示す。例10と図16と図17を参照されたい。あるコーティング剤は、少なくとも約1Ln-sigma(S/cm)、好ましくは約1Ln-sigma(S/cm)から約10Ln-sigma(S/cm)、より好ましくは約1Ln-sigma(S/cm)から約4Ln-sigma(S/cm)を示す。さらに好適なコーティング剤は、約0.01Ln-Temp(K^{-1/2})から約0.2Ln-Temp(K^{-1/2})の高温でそのような良好な伝導性を示す。

【0131】

またさらに好適な伝導性コーティング剤は、特に約0.05Ln-Temp(K^{-1/2})

50

) から $0.1 L n - T e m p (K^{-1} / ^2)$ で、好ましくは約 $0.06 L n - T e m p (K^{-1} / ^2)$ から $0.08 L n - T e m p (K^{-1} / ^2)$ で、「キンク (k i n k)」として知られるものを示さない。例 10 と図 17 を参照されたい。

【0132】

以下の例は本発明の好適な点を指摘する為に供与されるのであって、本発明の範囲を指示するものではない。

【0133】

例 1 - T O R - C P / N M P 製造の為の溶媒交換法

下記のもの、前記交換溶媒として N - メチルピロリドン (N M P) を用いた T O R - C P 製造の為の好適な方法である。

【0134】

A. 方法その 1

1. G l a s - C o l 加熱用マントルキャニスターの中に、A c e G l a s s 22 L 丸底 4 つ口フラスコを置く。

2. テフロン (登録商標) 櫛状部品付きの A c e G l a s s 19 mm 攪拌シャフトをとり、前記 22 L 丸底フラスコの真ん中の口の中に置き、テフロン (登録商標) で内部が覆われたスターラーを取り付ける。

3. A r r o w 850 スターラーモーターの受け台に前記攪拌シャフトを取り付ける。

4. 前記 G l a s - C o l 加熱用マントルキャニスターに、S G A v a r i a c コントローラーをつなぐ。

5. 前記 22 L フラスコの左の口に D e a n S t a r k トラップを取り付け、その上に A c e G l a s s 300 mm コイルコンデンサーを設置する。前記コンデンサーの上から窒素バブラーへチューブをつなぐ。

6. 前記 22 L フラスコの右の口に、テフロン (登録商標) で被覆された温度プローブと、G i l m o n t I n s t r u m e n t s 流量計により供給される窒素ラインを設置する。

7. 前記 22 L フラスコの前の口の中を、10, 504 ml の N M P (上述のように水混和性溶媒) で満たす。

8. 前記 S G A v a r i a c s を稼動させ、A r r o w 850 スターラーの攪拌下で 135 °C に前記溶媒を加熱する。スターラーの設定 (r p m) を後の工程を通して変える必要はない。

9. 前記フラスコを通じて一定の流速で窒素が前記バブラーから生じるように、G i l m o n t I n s t r u m e n t s 窒素流量計をセットする。

10. W a t s o n - M a r l o w ゼン動ポンプを使って、毎分 10 ml の流速で前記 22 L R B フラスコの中に、3000 ml の B a y t r o n P をポンプで注入し始める。

11. 完了するまで (約 3 時間)、前記反応容器内への B a y t r o n P のポンプによる注入を続ける。

12. 前記 B a y t r o n P が反応容器内に供給されている時、水は凝縮し始め D e a n S t a r k トラップに捕集し始める。

13. この時点で、窒素の流量がかなり増加するように前記窒素流量計を調節し、水蒸気が前記コイルコンデンサー内にいくようにさせる。

14. 水は急速に凝縮し始め、前記 D e a n S t a r k トラップに捕集される。必要があれば、前記トラップを排出させる。

15. 所望の量の水が除去されるまで、この工程を続ける。

16. 前記 v a r i a c s を閉め、フラスコ内の生成物が室温に冷却されるまで、攪拌と窒素流入を続ける。

17. フラスコから生成物を取り出す。

【0135】

B. 方法その 2

述べたように、前記チオフェン混合物と前記交換溶媒とをかなり完全に混合させた状態を

10

20

30

40

50

作ることがしばしば有効である。そのような状態は、粒状集積の減少を促進し、よりよい生成物の均一性をもたらす。かなり完全な混合は、方法その1（工程1）に於ける4つ首フラスコを5つ首フラスコに取り替えることによって容易に実施される。工程7と工程8の間で、例えば標準的なホモジナイザー又は分散機を用いる事により、前記試薬はかなり完全な混合状態になる。好適なホモジナイザーは、モデル# T 2 5 U l t r a - T u r r a x 分散機／ホモジナイザー（I K A - W o r k s）である。前記ホモジナイザーの最適な使用は、上述のように、例えば点検により B a y t r o n P 粒子が集積しないようにする。

【0136】

例2 TOR／CP伝導性コーティング剤

10

3種類の伝導性コーティング剤が、この発明の溶媒交換法を用いて製造される。

【0137】

A. TOR－CPスピンコーティング

伝導性コーティング剤は、上記例1に述べられた方法で調製された溶媒交換されたTOR－CP／NMP（そのもの）組成物から製造された。即ち、前記組成物は従来の方法を用いてガラス基体上にスピコートされた。伝導率はK e i t h l y 2 0 0 0 4点プローブを用いて測定された。

【0138】

図1は、TOR－CP（未濾過）、TOR－CP（濾過済み）及びB a y t r o n Pで転換された生成物を検査した時の光透過性と表面抵抗データを示している。図1からわかるように、TOR－CPから作られたコーティング剤は、B a y t r o n Pコーティング剤よりも良好な光透過性と低い表面抵抗を有する。図1は、ガラス上でのTOR－CP（そのもの）分散キャストによる測定値から作成された。この技術は幾つかの応用で適しているが、前記TOR－CPを他の成分と組み合わせて、特に少なくとも一つのポリマー、共重合体、ポリマーブレンドなどと組み合わせることがしばしば有効である。多くの例で、生じたコーティング剤は、TOR－CPだけの場合と比較して、よりよい性能特性を有している。

20

【0139】

B. TOR－CPドローダウン（D r a w d o w n）コーティング

標準的なドローダウン技術が、ガラス基体に前記TOR－CPを塗布する為に使用された。そのような技術は、例えばE r i c h s e nにより記述されている。特に、E r i c h s e n T e s t i n g E q u i p m e n t製品パンフレットにそのような技術について記述されている。

30

【0140】

この組成物は、E r i c h s e nモデル360フィルム塗布薬を用いて、ガラス基体上に塗布された。120ミクロンの厚さの湿ったフィルムが塗布され、TOR－CP試料の乾燥フィルムの厚さは0.3から0.5ミクロンであった。図6を参照されたい。

【0141】

また、互いに表面抵抗を比較する為に、B a y t r o nTM P製品を用いたD r a w d o w nコーティング剤が作られた。表面抵抗測定は、I E Cスタンダード93（V D E 0 3 0 0 3）を用い前記コーティング剤に対して銀電極を適用し、オーム計で抵抗を測定する事によりなされた。抵抗の結果はo h m / s qで表される。図6を参照されたい。前記TOR－CPコーティング剤が、同様のB a y t r o nTM Pコーティング剤よりも、2桁抵抗が小さい（即ちより伝導性である）ことを意味する。これは、前記転換（溶媒交換）工程が、予期せぬ方法でベースである伝導性ポリマーの伝導性を高め、生じるTOR－CP材料の性能をかなり改善させることを示す。

40

【0142】

また、図7A、7B及び7C（NMP又はDMAcで交換されたB a y t r o nTM Pから選ばれた試料のデータを示している）を参照されたい。ドローダウン表面抵抗も示されている。

50

【0143】

C. 式で表されるTOR-CPコーティング剤

本発明による式で表されるTOR-CPコーティング剤は、スピンコーティング又はドローダウン法を用いて塗布される。

【0144】

式で表される伝導性コーティング剤の一製造方法は、以下のとおりである。下記の表1を参照すると、掲載された成分が結合され（重量%）、与えられた分量で混合された。一定の攪拌下での混合が好ましい。

【0145】

【表1】

成分	製造会社	重量%
TOR-CP	Triton Systems	45
Silquest A 187	Witco Surfactants GmbH	0.86
イソプロパノール		53.84
Bayowet FT 229	Bayer Corp	0.30
合計		100

【0146】

この発明により作られるコーティング剤は、標準的なスピンコーティング技術又はドローダウンコーティング技術を用いて基体に塗布される。上記A欄、B欄を参照されたい。コーティング剤はガラス容器内で撹拌手法で調製された。

【0147】

図8は、幾つかのTOR-CP公式化されたドローダウンコーティング剤の表面抵抗と厚さを示している。この結果は、このコーティング方法を用いて良好な伝導性が得られることを示している。

【0148】

例3 ポリイミドを用いた伝導性TOR-CPフィルム

伝導性ポリイミドフィルムが、TOR-CP転換された（つまり溶媒交換された）溶液に乾燥ポリイミド粉末を添加する事により製造される。上記例1を参照されたい。主として、前記ポリイミド粉末とTOR-CP転換された材料が混合される。ポリイミドポリマーと伝導性ポリマーの好適な重量比は、94：6から99.5：0.5の範囲である。

【0149】

前記フィルムのより明確な製造方法は下記の通りである。TOR-CP分散体の初期量の重さが量られる。伝導性ポリマー固体の総量は、分散体の総重量に分散体の固形分を掛けることにより決定される。固形伝導性ポリマーの最終重量比がポリイミドに対して、0.5/99.9、1.0/99又は2.5/97.5のいずれかとなるように、ポリイミドが前記溶媒分散体に添加される。磁気攪拌棒を用いた攪拌をしながら、前記ポリイミドが攪拌されたTOR-CPに添加される。

それぞれ伝導性ポリマーを1、2.5及び4%含むフィルムの体積抵抗（ohm-cm）が測定される。図2と図3は、Triton AO Resistant polyimide（トリトン原子軌道抵抗性ポリイミド）（TOR-NC）とMatramidとよばれるCiba製の市販のポリイミドを含む混合物における測定結果を示している。

【0150】

例4 転換された（溶媒交換された）BaytronTMPバッチの分析

本発明により転換されたBaytronTMP製剤の性能特性をより正しく評価する為に、以下のパラメータ：伝導率、粘性、固形分、粒径及び粒子分布、光透過性、pH値、密度及び含水率が分析された。分析は既知の方法により実施された。図4と図5（「MAV」の番号は特定のBaytronTMPバッチに該当する）を参照されたい。

【0151】

図4と図5の粒径分析に注目すると、そのデータは0.001ミクロンから30ミクロンの範囲の平均粒径を示している。図4と図5に特に示されているものは、試料の内の3つの粒子分析と、それから我々がチェックした幾つかの特性を示す要約データである。粒径の分析は、N o r c r o s s G Aに於けるM i c r o m e r i t i c sによりなされた。使用された方法は、E l t o n e^{T M} 粒径分析と呼ばれている。

【0152】

図6は、B a y t r o n^{T M} P（そのもの）と転換された（溶媒交換された）B a y t r o n^{T M} P（M A V 9 2 - 9 6、8 3 - 8 6及び7 7）のバッチを用いた伝導性測定結果を示している。抵抗は標準的な方法により測定された。そのデータは、転換されたB a y t r o n^{T M} P製剤が約2桁から3桁の伝導性の増加（抵抗の減少）を示したことを表している。重要なことは、転換されたB a y t r o n^{T M} P製剤の伝導性増加が、そのままの製剤よりも約半分の膜厚で達成されることがわかったことである。

10

【0153】

例5 帯電防止応用において有用な伝導性フィルムの製造方法

本発明の転換された（溶媒交換された）T O R - C P溶液を、様々な種類の適したポリマー、例えばポリイミド、ポリカーボネート、エポキシ、ポリアリレンエーテル、ポリエステル、P E N及び他の溶液処理ポリマーと、ここに開示されているような従来のフィルム処理方法を用いて、結合させることが可能である。そのようなポリマーのより詳細な例は、M o d e r n P l a s t i c s E n c y c l o p e d i a V o l . 7 5, N o . 1 2（1998年11月中旬発行）に掲載されている。前記ポリマーと伝導性ポリマー溶液（T O R - C P）の好適な混合方法は、単純な重量測定、室温での攪拌などを含むこの分野で知られているものである。

20

【0154】

前記フィルムのもう2種類の製造方法は、以下の通りである。

【0155】

A. 方法その1

まず初めに、本質的に、様々なポリマーを前記T O R - C P分散系に溶解させた溶液を作る。ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド及びそのようなものなど、N M P溶媒に可溶性であるほとんどのポリマーが使用される。一実施例では、ポリマーは攪拌されたT O R - C P分散系に、伝導性ポリマーの割合が添加されるポリマーに対して重量で0.5%から3%の範囲となるように添加された。前記溶媒（N M P）含有量は、総固形分（伝導性ポリマー／ドーパント＋非伝導性が主成分のポリマー）が重量で約18%～22%となるようにその時に調節された。その混合物は、均一なハチミツ状の粘度になるまで攪拌された。その混合溶液はそれから12ミクロンのフィルターで濾過され、ドロダウン棒又はリップキャストイング法を用いて基体上に注型された。その基体は次に、N M P溶媒を飛ばすため、加熱処理工程が継続的かまたはバッチ処理かに依存するが約150℃で10～30分間の加熱工程を経た。この工程はバッチ法と継続的な方法の両方で実施され、様々なデータが集められた。

30

【0156】

B. 方法その2

T O R - C Pを組み入れる他の方法は、水ベースのB a y t r o n Pを、溶媒ではなく高分子量のポリマーに転換させる能力に依存する。特に興味深い材料はポリブテン（B P A m o c o）である。伝導性ポリマーがポリブテンに約50%組み込まれることを想定し、それから溶融処理工程の間、その混合物をポリオレフィン中に置くことが可能である。これは、伝導性ポリエチレン又はポリプロピレンを、かなり安価な溶融処理技術で製造できる可能性を切り開くものである。この結合処理温度は、前記伝導性ポリマードーパントの低下を防ぐ為、これはポリオレフィンを用いた場合にあり得ることだが、200℃以下に保たなければならない。

40

【0157】

上述の詳細な方法のいずれかにより作製された好適なフィルムは柔軟で、1ミルから5ミ

50

ル（1ミル＝0.001インチ）の厚さ（表面での丁度そのものではない）で伝導性を有する。体積抵抗は、例えば伝導性ポリマーの重量濃度に依存するが、 10^4 から 10^{12} ohm-cm の範囲である。そのようなフィルムの特徴的な応用には、帯電防止梱包材料、静電放電（ESD）及び電磁干渉（EMI）遮蔽フィルムが含まれる。

【0158】

下記の材料が、別の方法で明記されない限り、前述の例において必要なものとして使用された。

【0159】

22 L 丸底 4 口 フラスコ (Ace Glass)
 Glass-Col 加熱用マントルキャニスター 10
 SGA Variac コントローラー
 テフロン（登録商標）櫛状部品付き 19 mm ガラス攪拌シャフト (Ace Glass)
 19 mm テフロン（登録商標）で被覆された攪拌ベアリング (Ace Glass)
 Watson-Marlow ゼン動ポンプモデル # 505 DU
 受け台付き Arrow 850 スターラーモーター
 300 mm コイルコンデンサー (Ace Glass)
 325 ml Dean Stark トラップ (Aldrich)
 デジタル表示付きテフロン（登録商標）被覆温度プローブ
 Gilmont Instruments 窒素流量計
 窒素バブラー 20
 モデル # T25 Ultra-Turrax 分散機／ホモジナイザー (IKA-Works)

【0160】

例 6 ポリマーコーティング層の製造

下記の表 2 は、本発明の方法により製造された代表的なコーティング剤の一覧を示している。Baytron-P つまり Bayer AG により製造され供給される水性ベースの PEDOT:PSS 伝導性ポリマーが、本実験を通じて参照として用いられた。Tor-CP と Baytron-P コーティング剤は、2000 rpm のスピンスピードでスピンコーティング法を用いて作製された。直径が 2.5 インチ、厚さ 1/16 インチのホウケイ酸ガラスディスクが、本実験を通じて基体として使用された。最終コーティング剤の厚さは、10 秒間のスピン時間と同じスピンスピードで複数回スピンコーティング操作を行うことによって調節された。各スピンコーティングの後、ポリマーコーティング剤／基体の結合体は、表 2 に記載の異なる 2 つの乾燥処理方法：（1）80℃で5分間のオープン乾燥、（2）60分間の周囲の温度での乾燥後、80℃で5分間のオープン乾燥を用いることによって乾燥された。乾燥された全ての試料は、電気伝導性／抵抗率及び光学透過性／吸光度測定の前に、密閉されたプラスチック袋内に貯蔵された。

【0161】

より詳しくは、スピンコーティングでは、ガラス基体はスピナー（spinner）の真空受け台に取り付けられ、1.5 mL の Tor-CP 又は Baytron-P 溶液が基体の中央に塗布され、続いて予めセットされた 2000 rpm のスピードで 10 秒間の回転が始められた。前記 Tor-CP の特徴的なバッチ No. は、KAC 79、NMP 溶媒中に 0.6% の固形分であった。Baytron-P は、水溶媒中に 1.3% の固形分である。

【0162】

コーティング剤の厚さは、針表面プロファイルメーターを用いて測定された。

【0163】

【表 2】

10

20

30

40

表2 代表的なコーティング剤と製造条件

コーティング I D	伝導性 ポリマー	コーティング 厚 (nm)	乾燥条件
Baytron-P-O1	Baytron-P	120	80℃、5分間オープン乾燥
Baytron-P-O2	Baytron-P	314	80℃、5分間オープン乾燥
Baytron-P-O3	Baytron-P	592	80℃、5分間オープン乾燥
TOR-CP-O1	TOR-CP	52	80℃、5分間オープン乾燥
TOR-CP-O2	TOR-CP	105	80℃、5分間オープン乾燥
TOR-CP-O3	TOR-CP	171	80℃、5分間オープン乾燥
TOR-CP-A1	TOR-CP	70	60分間室温風乾後、 80℃、5分間オープン乾燥
TOR-CP-A2	TOR-CP	107	60分間室温風乾後、 80℃、5分間オープン乾燥

10

【0164】

図9A～Dは下記の通り、より詳細に説明されている。特に図9Aは、Baytron-PとTor-CPコーティング剤のコーティング厚の関数として、生じたコーティング剤の電気抵抗の測定値を示している。Tor-CPでは、表2に述べたような異なる2種類の乾燥方法が使用された。これらコーティング剤の抵抗は、標準的な4点プローブ法を用いる事により測定され、既知のコーティング厚と幾何学的補正因子（ASTM Standard F374）で算出された。4点プローブ法を用いた抵抗の測定値の精度が、選択されたコーティング剤にVan der Pauw法を用いる事により研究室外で確かめられた。

20

【0165】

図9Aに決められたコーティング厚でのデータが示されているように、Tor-CP由来のコーティング剤は、Baytron-Pよりも2桁小さい抵抗率、高い電気伝導性を示した。例えば、105nmの厚さのTor-CPの抵抗は0.35ohm-cmであり、一方120nmの厚さのBaytron-Pコーティング剤の抵抗は162.74ohm-cmであった。さらに、風乾／オープン乾燥されたTor-CPコーティング剤は、オープン乾燥されたTor-CPコーティング剤よりも2～3倍小さな抵抗を示した。風乾／オープン乾燥されたTor-CPコーティング剤では、コーティング厚が107nmで0.15ohm-cmという低い抵抗を計測した。本実施例で測定されたBaytron-P伝導性ポリマー系よりも、低い抵抗値の報告がある。しかしながら、詳細な試験条件やコーティング製造条件が明確に報告されていない。形式的に報告された値と我々が測定したBaytron-Pの抵抗値をそのまま比較することは、必ずしも正確ではない。Baytron-PとTor-CPコーティング剤が同じ方法で製造され測定された時に、本発明ではBaytron-Pコーティング剤の抵抗値が参照として使われた。

30

40

【0166】

風乾／オープン乾燥されたコーティング剤は、オープン乾燥されたコーティング剤と光学透過性／吸光度及び表面形態のような他の特性は同様である一方、抵抗率はオープン乾燥されたコーティング剤よりも低い値を示したことは意義がある。理論に縛られることなく、本方法が微小構造特性に影響を与えることが可能である。

【0167】

Tor-CP又はBaytron-Pから作られたコーティング試料が、何の防御もない非管理の研究室状況下に意図的に放置された。約1か月後、これら試料の抵抗率が再測定された。前記Tor-CPコーティング剤の抵抗率は同じ（変化なし）であったのに対し、Baytron-Pコーティング剤は非常に柔らかくなってしまった。いかなる理論に

50

縛られることなく、Baytron-Pが大気中の湿気と反応することが可能で、抵抗率が4点プローブを用いて決定することができなかった。この結果は、Tor-CPコーティング剤がBaytron-Pコーティング剤よりも本質的により安定であることを、明らかに示した。

【0168】

約200℃までの処理温度がオープン乾燥によって達成された。実際よりよい結果がいつも見られるのではなかった。

【0169】

選択されたTor-CPとBaytron-P試料の抵抗率と抵抗性を示した図12も参照されたい。

10

【0170】

例7 Tor-CPとBaytron-Pコーティング剤の光透過性

図10は、紫外・可視・近赤外デュアルビーム差分光度計(Varian Model No. 2200)を用いて決定されたTor-CPとBaytron-Pコーティング剤の光学透過性をコーティング厚の関数として表したものである。黒色ガラス基体(その上には何も被覆されていない)が各テストに於ける参照試料として使用され、従って透過性/吸光度の測定値はコーティング層特性のみであった。簡潔に言えば、試料は、900nmから260nmの範囲を1nmのスペクトル幅で走査速度1nm/秒で走査された。図10に示されるように、光学透過性/吸光度特性は、Tor-CPとBaytron-Pコーティング剤で与えられたコーティング厚ではほとんど同じである。105nmの厚さのTor-CPコーティング剤では、波長が300nmから600nmの間では透過性が90%以上であり、700nmで83%まで次第に減少していった。120nmの厚さのBaytron-Pコーティング剤も同じ測定で同様の透過性/吸光度特性を示した。

20

【0171】

例8 OLEDの製造と使用

ホール注入バッファ層としてTor-CP又はBaytron-Pを有する標準的なOLEDデバイスが作られ、特性が明らかにされた。一般的には、標準的なOLEDと関連するデバイスの製造と使用について開示されている、Organic Light-Emitting Materials and Devices IV, Kafafi, Z. H. 編、SPIE会報、vol. 4105(2001年)及びそこで引用されている参考文献を参照されたい。

30

【0172】

両方のケースで使用された詳しいデバイス構造は、ITO(150nm)/Tor-CP又はPEDOT:PSS/TPD(20nm)/Alq₃(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(200nm)であった。図11に示されるように、Tor-CPを用いたOLEDは、5.10Vの適用バイアスで0.18%のピーク外部量子効率又は1.08lm/Wのピーク出力効率と、8,790cd/m²の輝度を有した。32,000cd/m²の最大輝度が7.1Vで得られた。これは、5.40Vの適用バイアスで0.15%のピーク外部量子効率又は0.82lm/Wのピーク出力効率と、8,620cd/m²の輝度を有し、同時に作製された同様の水ベースのPEDOT:PSS試料(50℃で加熱されN₂雰囲気下で乾燥された)に匹敵する。前記水ベースの(PEDOT)デバイスは14,700cd/m²の最大輝度が7.0Vで得られた。OLEDに於けるTor-CPの優れた性能は、(そのような応用で)改善された電気特性が達成されることを示している。図11も参照されたい。

40

【0173】

この例でわかるように、Tor-CPを用いたOLEDは、Baytron-P ITOを用いた対応するOLEDよりも良好な性能を示した。

【0174】

例9 電極としてのTor-CPの利用

Tor-CPは、現在の製造標準であるインジウムがドーブされた酸化スズ(ITO)に

50

取って代わり、ディスプレイ応用に於けるアノード電極として使用することができる。この応用の例は図13と図14に示される。

【0175】

図13に、厚さ5ミル（1ミル＝0.001インチ）のPET基体上Tor-CPコーティングの表面抵抗測定値（ohm/sq）が、スピンコーティング層数の関数として示されている。Bayer A. G. 製Baytron-Pが、この実験に於いて参照材料として使用された。2から3層のスピンコーティング剤で、Tor-CPが約1～2k ohm/sqの表面抵抗を示したのに対して、Baytron-Pは約100k ohm/sqを示した。同じセットのコーティング剤の光学透過性は、Tor-CPとBaytron-Pでそれぞれ86%以上と80%未満である。一般的に、タッチスクリーンのような特定のディスプレイ応用では、アノード電極（最近はITO）は1～2k ohm/sq未満の表面抵抗と86%以上の光学透過性を有するべきである。明らかに、Tor-CPコーティング剤はこれらの要求を満たすことができる。

10

【0176】

さらに、Mil-C-4897A試験プロトコールに従って、これら試料の粘着性試験も行われた。この試験の結果は、PET上のBaytron-Pがとても小さな粘着性であるのに比べて、Tor-CPは4Bというランクの非常に良好な粘着性を有することを示した。Tor-CPはNMP中に存在する為、Tor-CPとPET基体との間には表面混合効果があるが、一方水性ベースのBaytron-Pはその混合効果を持たない。界面に於ける前記Tor-CPとPET基体との間の混合効果が、良好な粘着性をもたらす。

20

【0177】

図15は、図13と図14を立証するデータを示している。

【0178】

例10 Tor-CPとBaytron-Pコーティング剤の特性

ガラス基体上のTor-CPとBaytron-Pコーティング剤の抵抗率/伝導率は、100～300Kの温度範囲でvan der Pauw法を用いる事により測定された。本試験で使用されたコーティング厚は400～500nmであった。伝導率の結果のLn-Lnグラフが図16と図17に示されている。これらの図に示されているように、Tor-CPコーティング剤は、全ての温度範囲に於いてBaytron-Pよりも2桁高い伝導率を示した。さらに、Baytron-Pコーティング剤は150K付近の温度でキックを示したが、一方Tor-CPコーティング剤のグラフではキックはない。伝導率のLn-Lnグラフにおけるキックは、Baytron-Pコーティング剤における電荷キャリア輸送メカニズムの変化を示唆していると考えられる。Tor-CPコーティング剤でキックがないことは、おそらくTor-CPコーティング剤での固体電荷キャリア輸送メカニズムを意味し、それはTor-CPコーティング剤における数桁も大きな可動性のためであるかもしれない。

30

【0179】

例10 溶媒交換としてエチレングリコールを用いた溶媒交換方法

1. 油浴中にChem Glass 500mlの4口丸底フラスコを置く。
2. 直径19mmのシャフトが備えられたUltra-Turrax分散機/ホモジナイザーモデル#T25を、前記500ml丸底フラスコの真ん中の口に設置する。
3. 前記油浴に、熱電対付き温度コントローラーをつなぐ。
4. 前記500mlフラスコの左口にDean Starkトラップを取り付け、次にその上に300mmコイルコンデンサーを設置する。前記コンデンサーの上から窒素バブラーへチューブをつなぐ。
5. 前記500mlフラスコの右口に、Gilmont Instruments流量計により供給される窒素ラインを設置する。
6. 500mlフラスコの中に100mlのエチレングリコールを添加する。
7. 前記500mlフラスコの前方の口に、Watson-Marlowぜん動ポンプ

40

50

に接続される内部チューブを有するアダプターを設置する。

8. 前記温度コントローラーの電源をいれ、2000rpmのスピードで前記Ultra-Turrax T25ホモジナイザーでの攪拌下で、前記溶媒を120℃に加熱する。そのスピード設定は、その後の工程を通して変える必要はない。

9. 前記フラスコを通じて一定の流速で窒素が前記バブラーから生じるように、Gilmont Instruments窒素流量計をセットする。

10. Watson-Marlowぜん動ポンプを使って、毎分1mlの流速で前記500mlフラスコの中に、76mlのBaytron Pをポンプで注入し始める。

11. 前記500mlフラスコ内への前記Baytron Pのポンプによる注入を、完了するまで(約76分)続ける。 10

12. 前記Baytron Pが500mlフラスコ内に供給されている時、水は凝縮し始めDean Starkトラップに捕集し始める。

13. 水蒸気が前記コイルコンデンサー内にいくようにさせる為、窒素の流量をかなり増加させる。

14. 水は急速に凝縮し始め、前記Dean Starkトラップに捕集される。必要があれば、前記トラップを排出させる。

15. 所望の量の水が除去されるまで、この工程を続ける。

16. 温度コントローラーとホモジナイザーのスイッチを切り、フラスコ内の生成物が室温に冷却されるまで、窒素流入を続ける。

17. フラスコから生成物を取り出す。 20

18. 伝導性コーティング剤が、ガラス基体上にスピンコーティング法を用いて前記生成物から作られる。

19. 表面抵抗が、Keithly 2000 4点プローブを用いて計測された。バルク抵抗率(ρ)が下記の式を用いて算出された。

【数2】

$$\rho = (\pi * \text{厚さ} * \text{表面抵抗} * k) / \ln 2$$

【0180】

ここで、 k は、プローブのウェハー直径に対する割合と、ウェハー厚のプローブ距離に対する割合に基づく補正因子である。 30

【0181】

20. 伝導率は、バルク抵抗率の逆数に等しい。

【数3】

$$\sigma = 1 / \rho$$

【0182】

21. 下記の表は、溶媒交換により作られたエチレングリコール由来のコーティング剤が、Baytron-Pコーティング剤よりもかなり低い表面抵抗を有し、又は300倍も良好な伝導性を有することを示している。 40

【0183】

【表3】

表 3 : エチレングリコールを用いた溶媒交換

バッチNo.	Baytron-P (V4071)	PG-02-44	PG-02-45	PG-02-49	PG-02-52	PG-02-57
量 (ml)		176	176	176	176	350
溶媒	水	エチレン グリコール	エチレン グリコール	エチレン グリコール	エチレン グリコール	エチレン グリコール
粘性 (cp)			171.5	570	1480	881
固形分 (%)	1.2	0.92	0.7	1.09	1.3	1.24
捕集水分量 (ml)		66	41	78	92	162
残留溶液 (ml)		94	117	81	68	166
コーティング 厚 (nm)	85	70	50	90	130	100
表面抵抗 (k-ohm/sq) 4点	160	0.45	0.68	0.35	0.24	0.38
バルク抵抗 (ohm-cm) 4点	25.808	0.060	0.065	0.060	0.059	0.072
伝導性 (ohm-cm) ¹ 4点	0.04	16.73	15.50	16.73	16.89	13.87
PET基体上の 透過性		T = 86.5% H = 0.71		T = 85.1% H = 1.18	T = 81% H = 0.95	

【 0 1 8 4 】

この出願で開示される全ての参考文献は、ここに参考文献として編入されている。

【 0 1 8 5 】

本発明は特定の実施例に関して説明してきたが、特許請求の範囲に規定される本発明の概念から逸脱しない限り、本発明の修正、変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 8 6 】

【図 1】 図 1 は、転換された（溶媒交換された）TOR-CP（転換された BaytronTM P から作られた Triton AO Resistant Conductive Polymer：トリトン原子軌道抵抗性伝導性ポリマー）と BaytronTM P（そのもの）の表面抵抗率に対する光学透過率を示すグラフである。TOR-CP は濾過されたもの、又は濾過されていないものである。

【図 2】 図 2 は、ポリイミドとしての MatrimidTM（Ciba）中で、N-メチルピロリドン（NMP）で交換された TOR-CP と、TOR-NC（Triton AO Resistant polyimide：トリトン原子軌道抵抗性ポリイミド）中でジメチルアセトアミド（DMAC）で交換された TOR-CP と、TOR-NC 中で NMP で交換された TOR-CP の、体積抵抗の比較を示すグラフである。

【図 3】 図 3 は、上記図 2 に述べたポリマーの、体積抵抗性に対するバルクフィルム光透過性を示すグラフである。

【図 4】 図 4 は、NMP で交換された BaytronTM P の 8 試料のデータを示した表

である。そのデータは、伝導率、粘性、固形分、粒径分布、透過性、pH、密度、含水率パラメータである。

【図5】図5は、NMPで交換されたBaytronTMPの8試料のデータを示した表である。そのデータは、伝導率、粘性、固形分、粒径分布、透過性、pH、密度、含水率パラメータである。

【図6】図6は、NMPで交換されたBaytronTMPの10試料のデータを示した表である。また、そのままの（溶媒交換されていない）BaytronTMPの6試料のデータも示されている。

【図7A】図7A、7B、7Cは、NMP又はDMAcで交換されたBaytronTMPの選択された試料のデータを示した表である。減少表面抵抗もまた示されている。

10

【図7B】図7A、7B、7Cは、NMP又はDMAcで交換されたBaytronTMPの選択された試料のデータを示した表である。減少表面抵抗もまた示されている。

【図7C】図7A、7B、7Cは、NMP又はDMAcで交換されたBaytronTMPの選択された試料のデータを示した表である。減少表面抵抗もまた示されている。

【図8】図8は、幾つかのTOR-CPバッチの厚さと抵抗特性を示す製剤性能表である。

【図9A】図9A-Dは、コーティング厚の関数として、ガラス基板上にスピコートされたTOR-CPとBaytron-P膜の抵抗率を示したグラフである。

【図9B】図9A-Dは、コーティング厚の関数として、ガラス基板上にスピコートされたTOR-CPとBaytron-P膜の抵抗率を示したグラフである。

20

【図9C】図9A-Dは、コーティング厚の関数として、ガラス基板上にスピコートされたTOR-CPとBaytron-P膜の抵抗率を示したグラフである。

【図9D】図9A-Dは、コーティング厚の関数として、ガラス基板上にスピコートされたTOR-CPとBaytron-P膜の抵抗率を示したグラフである。

【図10】図10は、波長の関数として、ガラス基板上にスピコートされたTOR-CPとBaytron-P膜の光学透過性を示したグラフである。

【図11】図11は、ホール注入層（HIL）としてTOR-CPで作られた本発明のOLEDの性能を示すグラフである。

【図12】図12は、TOR-CPとBaytron-Pの選択された試料の抵抗率と表面抵抗データを示す表である。そのデータは一般に、TOR-CPがBaytron-Pよりも優れた表面抵抗と抵抗率特性の特徴を有することを示している。

30

【図13】図13は、PET基板上的CPコーティング剤とBaytron-Pの表面抵抗を示すグラフである。

【図14】図14は、PET基板上的CPコーティング剤とBaytron-Pの光透過性を示すグラフである。

【図15】図15は、図13と図14の基となるデータを示した表である。

【図16】図16は、様々な温度でのTor-CPとBaytronPのLn-Ln伝導率データを示すグラフである。

【図17】図17もまた、様々な温度でのTor-CPとBaytronPのLn-Ln伝導率データを示すグラフである。

40

【図 1】

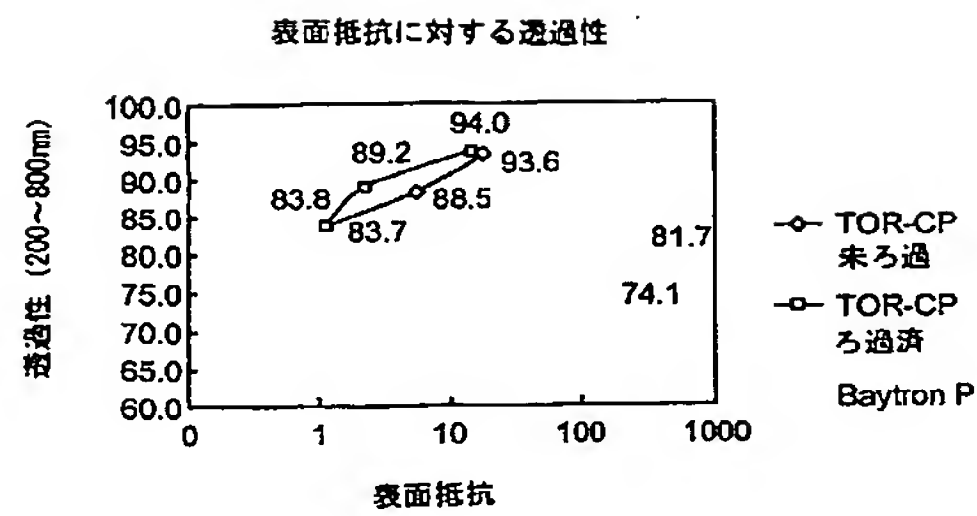


FIG. 1

【図 2】

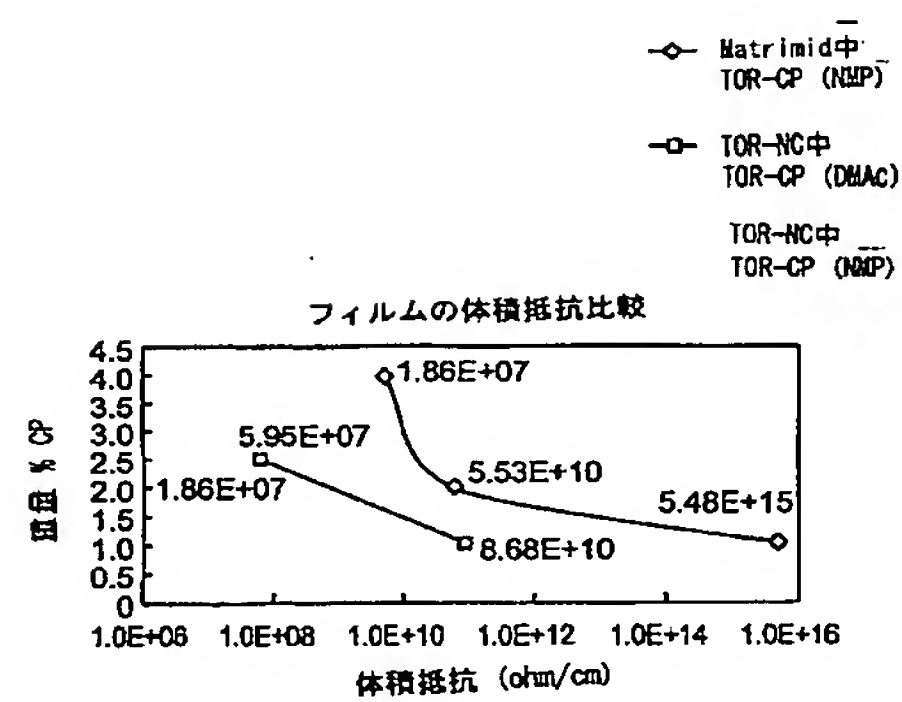


FIG. 2

【図 3】

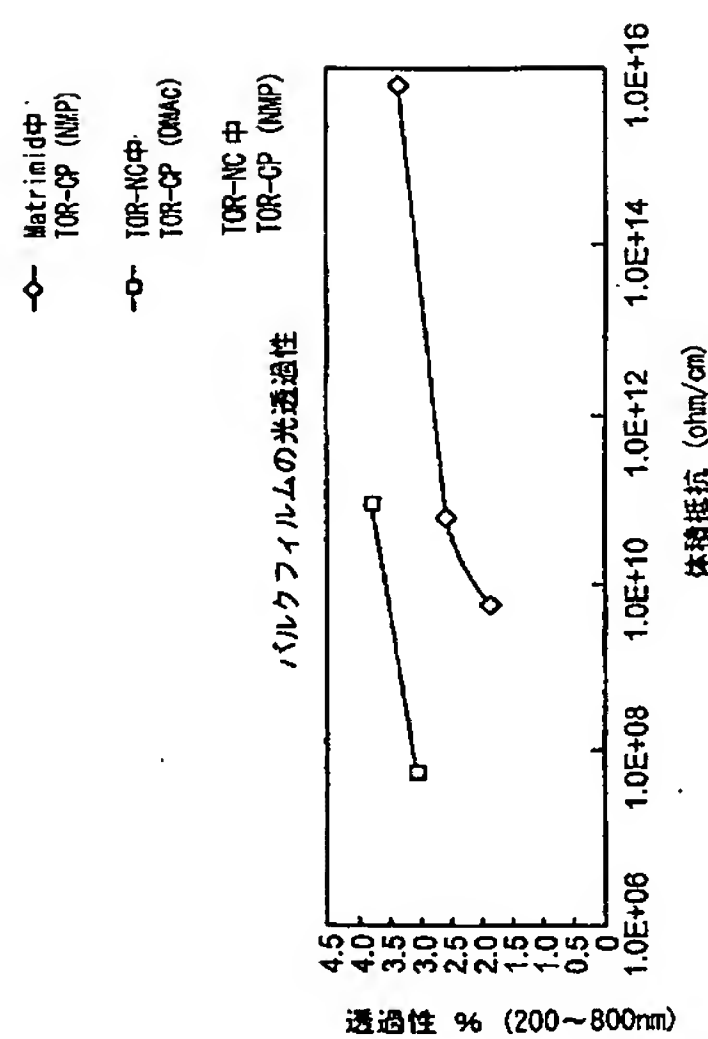


FIG. 3

【図 4】

バッチ No.	MAV2-72	MAV2-77	MAV2-79	MAV2-80	MAV2-81	MAV2-82	MAV2-84	MAV2-83
量	22L	22L	5L	1L	5L	5L	22L	5L
溶媒	NMP	NMP	NMP	DMAC	NMP	NMP	NMP	NMP
伝導率	$S=4.77 \times 10^{-7}$ ohm/sq $V=3.80 \times 10^{-7}$ ohm-cm	$S=2.91 \times 10^{-7}$ ohm/sq $V=1.88 \times 10^{-7}$ ohm-cm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm	$Ohm2=0.02-0.04$ MOhm $Ohm4=0.003-0.005$ MOhm
粘性-ブルック （スピンドル#20/100rpm）	40cP	48cP	51cP	50cP	61cP	42cP	51cP	45cP
固形分	0.52%	0.384%	0.924%	1.554%	0.951%	0.986%	0.477%	0.548%
オープン温度 210°C	1.1μm	19.0μm	14.5μm	5.6μm	11.8μm	14.8μm	8.0μm	35.9μm
粒径及び分布	T=28.8% H=0.48%	T=32.0% H=0.22%	T=12.3% H=1.40%	T=0.22% H=13.5%	T=13.2% H=1.46%	T=14.8% H=1.18%	T=25.0% H=0.78%	T=25.8% H=0.40%
透過性 5% TOR-CP	1.037g/cc	1.036g/cc	1.033g/cc	0.958g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc
Ph 値	4.91	4.97	4.04	6.61	3.84	3.45	4.85	4.30
密度	1.037g/cc	1.036g/cc	1.033g/cc	0.958g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc
含水率	6.13%	4.90%	0.64%	5.75%	0.74%	1.42%	2.19%	0.37%

FIG. 4

【図 5】

バッチ No.	MAV2-85	MAV2-86	MAV2-89	KAC2-167	MAV2-87	MAV2-88	MAV2-90	KAC3
量	22L	5L	5L	5L	ロット 71 から	ロット 70 から	5L	5L
溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP			NMP	NMP
伝導率	Ohm2=0.01-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.01MOhm	Ohm2=0.01-0.04MOhm Ohm4=0.001MOhm	Ohm2=0.03-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.007MOhm	Ohm2=0.02-0.06MOhm Ohm4=0.004-0.007MOhm				
粘性ーブルックフィード (スピンドル#201007m) 25℃	42cP	61cP	64cP	38cP				
固形分	0.378%	0.428%	0.664%	0.622%			0.904%	0.935%
オーブン温度 210℃								
粒径及び分布	42.5µm	8.3µm						
透過性 5% TOR-Q	T=40.0% H=0.20%	T=21.5% H=0.72%	T=17.9% H=0.89%	T=35.2% H=0.18%				
Ph 値	2.85	3.30	3.37	3.35				
密度	1.032g/cc	1.038g/cc	1.037g/cc	1.033g/cc				
含水率	1.57%	3.83%						

Figure 5

【図 6】

試料 ID	固形分%	粘性膜厚	算出された乾燥膜厚 (0.7 X 粘性膜厚) λ (固形分%)	オーブンにより 測定された抵抗 (ohm/4 スケール)	形状
MAV2-92	0.55	120 micron	0.46 micron	16370ohm, 18280ohm, 15040ohm	滑らか
MAV2-93	0.48	120 micron	0.40 micron	84Kohm, 94Kohm	滑らか
MAV2-94	0.38	120 micron	0.22 micron	11Kohm, 6Kohm, 10Kohm	滑らか
MAV2-95	0.43	120 micron	0.36 micron	12000ohm, 16000ohm	滑らか
MAV2-96	0.62	120 micron	0.52 micron	13Kohm, 13Kohm, 17Kohm, 18Kohm	滑らか
MAV2-93	0.55	120 micron	0.46 micron	43900ohm, 24250ohm	分裂
MAV2-94	0.48	120 micron	0.40 micron	12.7Kohm, 18.2Kohm	滑らか
MAV2-95	0.38	120 micron	0.32 micron	158Kohm, 14000ohm	分裂
MAV2-96	0.43	120 micron	0.36 micron	12000ohm, 26000ohm	滑らか
MAV2-77	0.38	120 micron	0.32 micron	17760ohm, 19150ohm	粒状
Baytron P	1.3	120 micron	1.09 micron	76Kohm, 65Kohm, 96Kohm	滑らか
Baytron P	1.3	60 micron	0.34 micron	114Kohm, 128Kohm, 124Kohm	滑らか
Baytron P	1.3	30 micron	0.27 micron	48Kohm, 43Kohm, 59Kohm	滑らか
Baytron P	0.5	120 micron	0.42 micron	37Kohm, 157Kohm, 46Kohm	滑らか
Baytron P	0.5	60 micron	0.21 micron	38Kohm, 33Kohm, 34Kohm	滑らか
Baytron P	0.5	30 micron	0.10 micron	103Kohm, 105Kohm	滑らか

Figure 6

【図 7 A】

バッチ No.	MAV2-72	MAV2-77	MAV2-79	MAV2-80	MAV2-81	MAV2-82	MAV2-84	MAV2-83	MAV2-85
量	22L	22L	5L	1L	5L	5L	22L	5L	22L
溶媒	NMP	NMP	NMP	DMAc	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
伝導率	S=4.77x10 ⁷ Ohm-cm V=3.58x10 ⁷ Ohm-cm	S=2.91x10 ⁷ Ohm-cm V=1.88x10 ⁷ Ohm-cm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.005-0.008MOhm
粘性ーブルックフィード (スピンドル#201007m) 25℃	40cP	48cP	51cP	50cP	51cP	42cP	51cP	46cP	42cP
固形分	0.52%	0.38%	0.82%	1.55%	0.95%	0.80%	0.48%	0.65%	0.38%
粒径及び分布	1.1µm	19.0µm	14.5µm	5.8µm	11.6µm	14.8µm	8.0µm	35.9µm	42.5µm
透過性 5% TOR-Q	T=28.8% H=0.48%	T=32.0% H=0.22%	T=12.3% H=1.40%	T=0.22% H=13.5%	T=13.2% H=1.48%	T=14.8% H=0.78%	T=25.0% H=0.40%	T=25.8% H=0.40%	T=40.0% H=0.20%
Ph 値	4.81	4.97	4.04	8.61	3.84	3.45	4.95	4.30	2.85
密度	1.037g/cc	1.036g/cc	1.033g/cc	0.958g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.032g/cc
含水率	6.13%	4.90%	0.84%	5.75%	0.74%	1.42%	2.19%	0.37%	1.57%
Drawdown 表面抵抗 (平均)	12350ohm	18450ohm	28500ohm		21800ohm	37200ohm	15500ohm	33000ohm	778000ohm

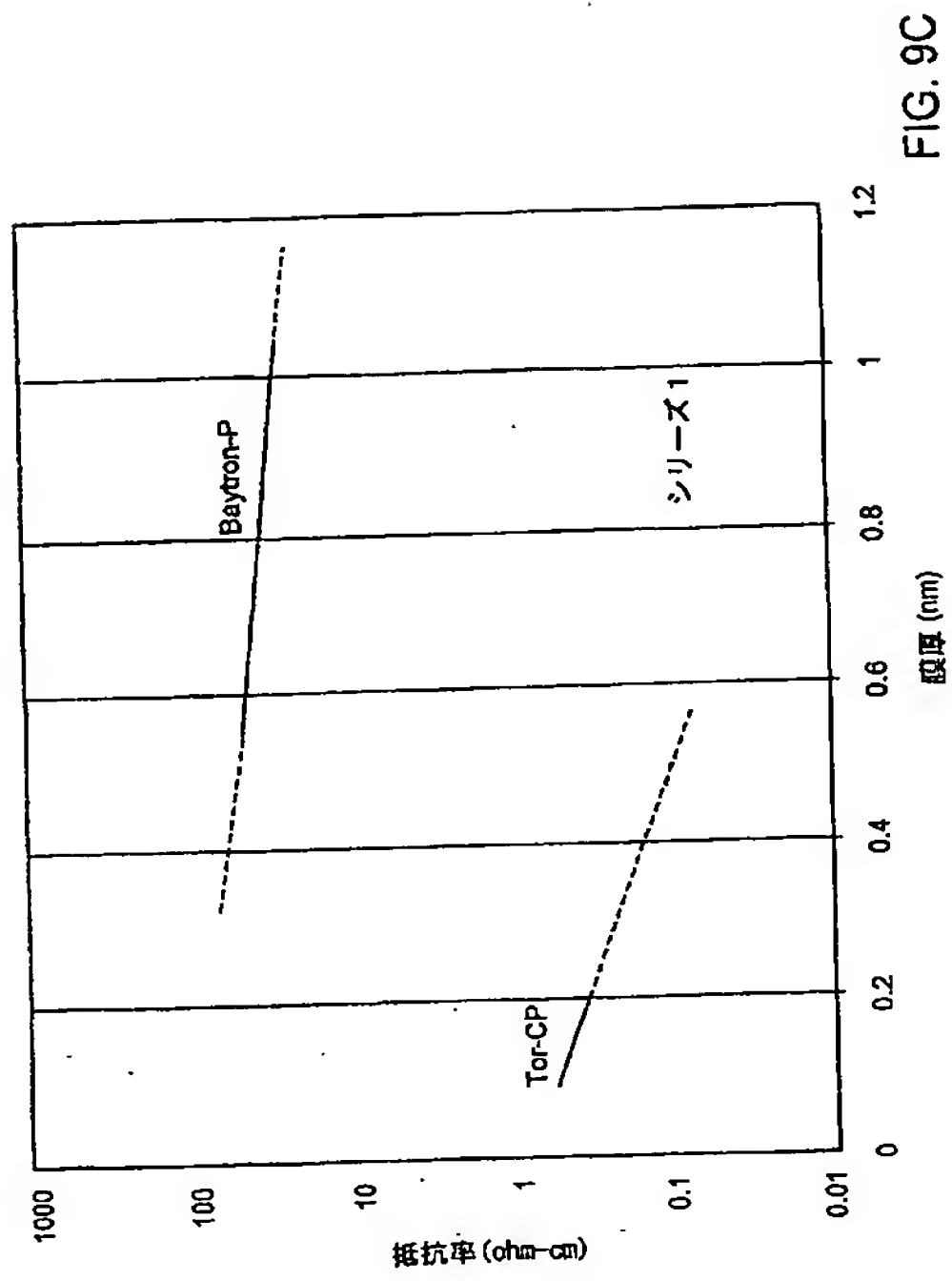
FIG. 7A

【図 7 B】

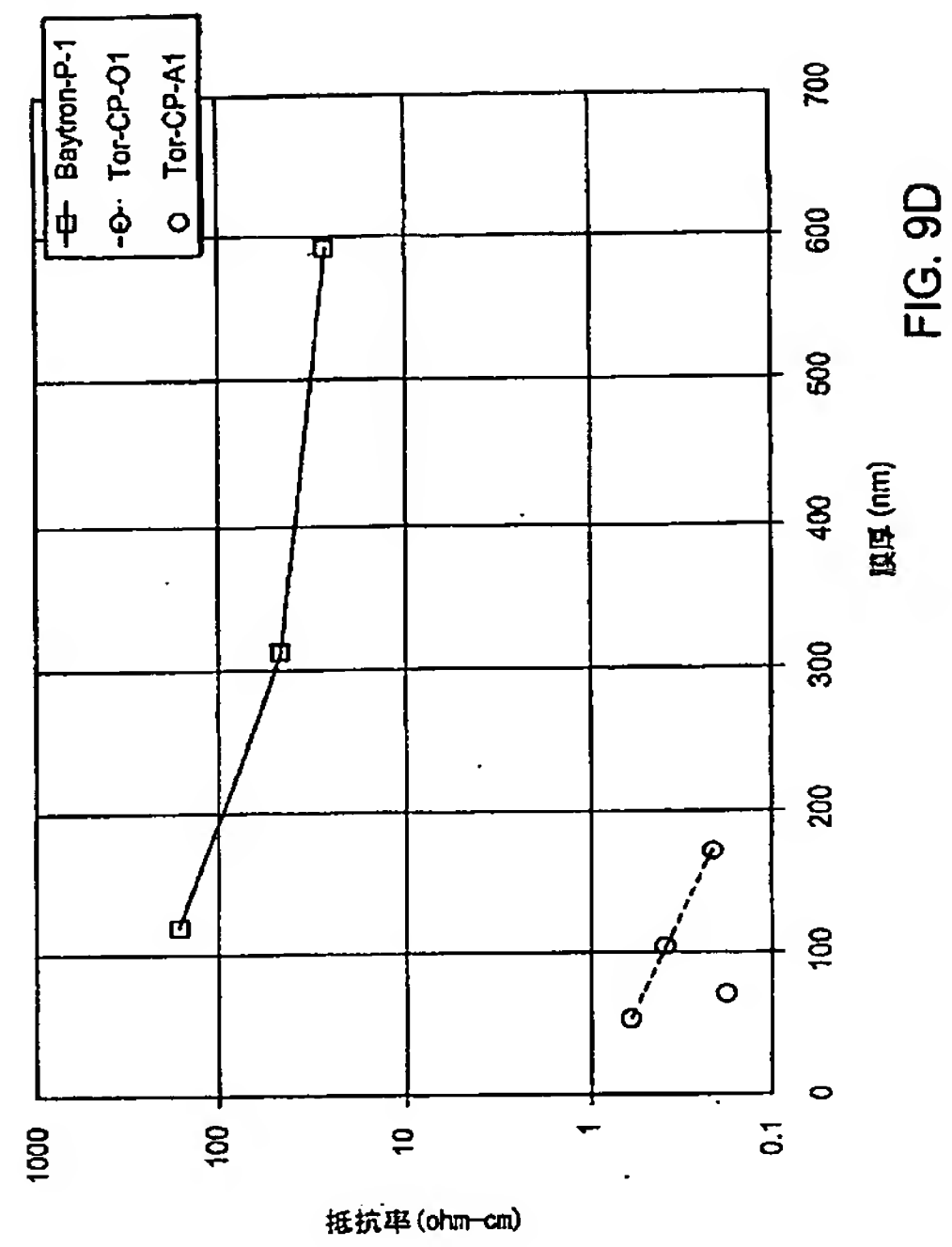
MAV2-46	MAV2-49	KAC2-167	MAV2-47	MAV2-48	MAV2-90	KAC2-16	MAV2-91	KAC2-40	MAV2-92
5L	5L	5L	ロット 71 から	ロット 78 から	5L	5L	5L	5L	ロット 83 から
溶媒	NMP	NMP	溶媒	溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP	溶媒
伝導率	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm	Ohm2=0.02-0.04MOhm Ohm4=0.004-0.008MOhm
粘性ーブルックフィード (スピンドル#201007m) 25℃	64cP	31cP	48cP	48cP	48cP	48cP	48cP	48cP	48cP
固形分	0.41%	0.67%	0.31%	0.92%	0.50%	0.94%	0.62%	0.77%	0.55%
粒径及び分布	2.4µm	33.7µm	0.21µm	1.14µm	22.8µm	23.5µm	34.8µm	6.6µm	0.34µm
透過性 5% TOR-Q	T=11.5% H=0.77%	T=21.2% H=0.18%	T=18.2% H=1.07%	T=14.2% H=1.41%	T=14.2% H=1.41%	T=14.2% H=1.41%	T=14.2% H=1.41%	T=14.2% H=1.41%	T=14.2% H=1.41%
Ph 値	3.37	3.33			3.49	3.32	3.65	3.74	
密度	1.037g/cc	1.037g/cc			1.036g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	1.034g/cc	
含水率	4.45%	0.87%			0.51%	0.20%	1.48%	2.15%	
Drawdown 表面抵抗 (平均)	40400ohm	29,000ohm	11800ohm	13,030ohm	24,000ohm	24,700ohm	31000ohm	10,000ohm	16560ohm

Figure 7B

【図 9 C】



【図 9 D】



【図 1 0】

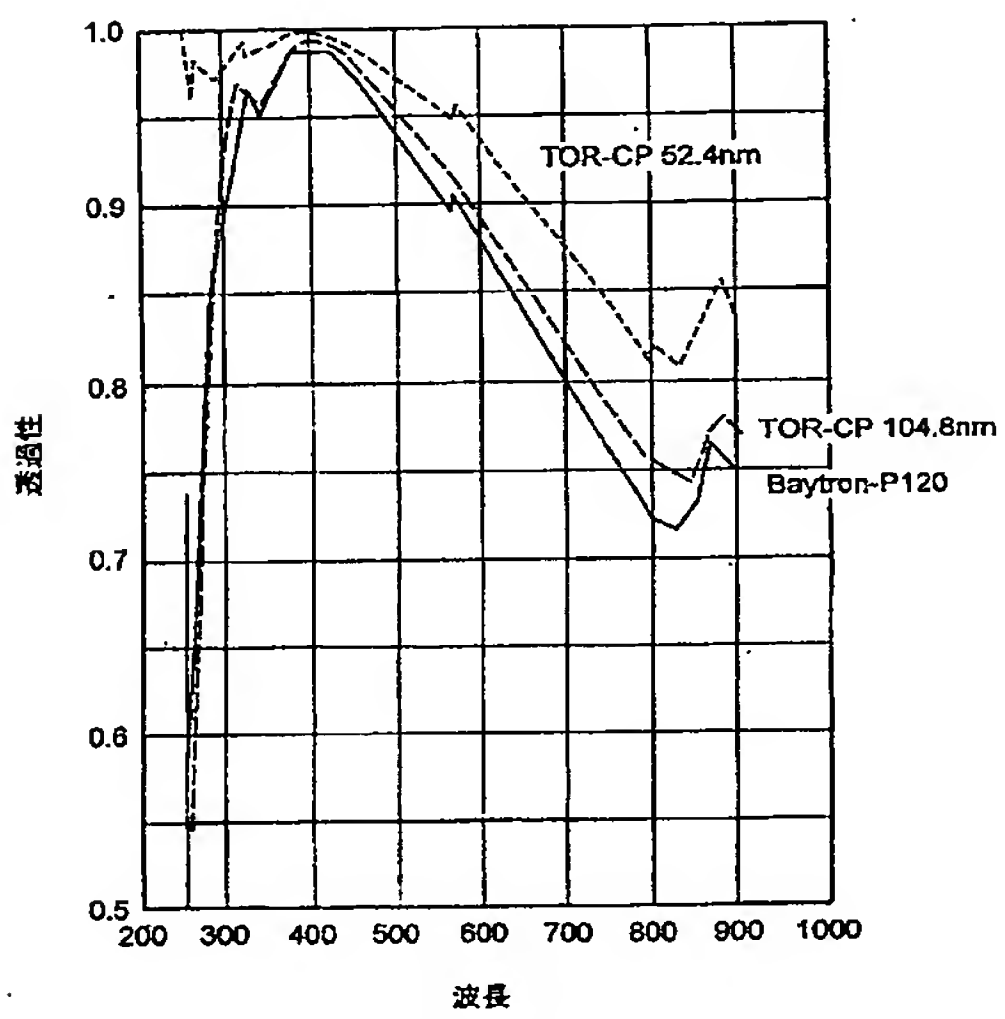


FIG. 10

【図 1 1】

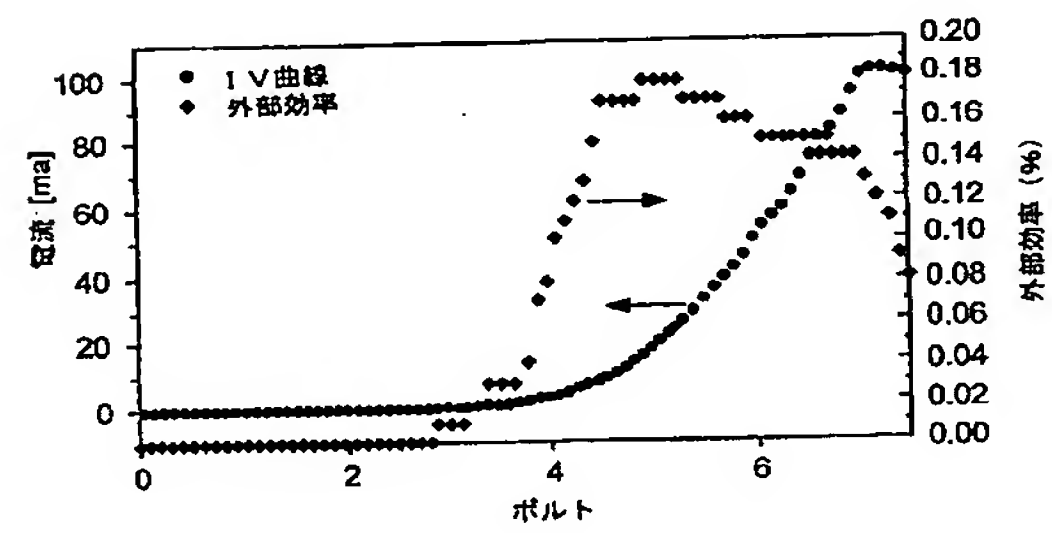


FIG. 11

【図 1 2】

抵抗率／表面抵抗			
試料	厚さ (nm)	表面抵抗 (ohm/sq)	抵抗率 (ohm-cm)
Tor-CP-A1	69.9	1221	0.175
Tor-CP-A2	107	744	0.15
Tor-CP-O1	53	5548	0.596
Tor-CP-O1	104.8	1846	0.397
Tor-CP-O1	171	654	0.211
Baytron-P-1	120	158400	162.74
Baytron-P-1	314.3	75700	48.77
Baytron-P-1	592.0	22130	26.86

Tor-CP-A1	69.9	0.175
Tor-CP-A2	107	0.15
Tor-CP-O1	53	0.596
Tor-CP-O1	104.8	0.397
Tor-CP-O1	171	0.211
Baytron-P-1	120	162.74
Baytron-P-1	314.3	48.77
Baytron-P-1	592.0	26.86

FIG. 12

【図 1 3】

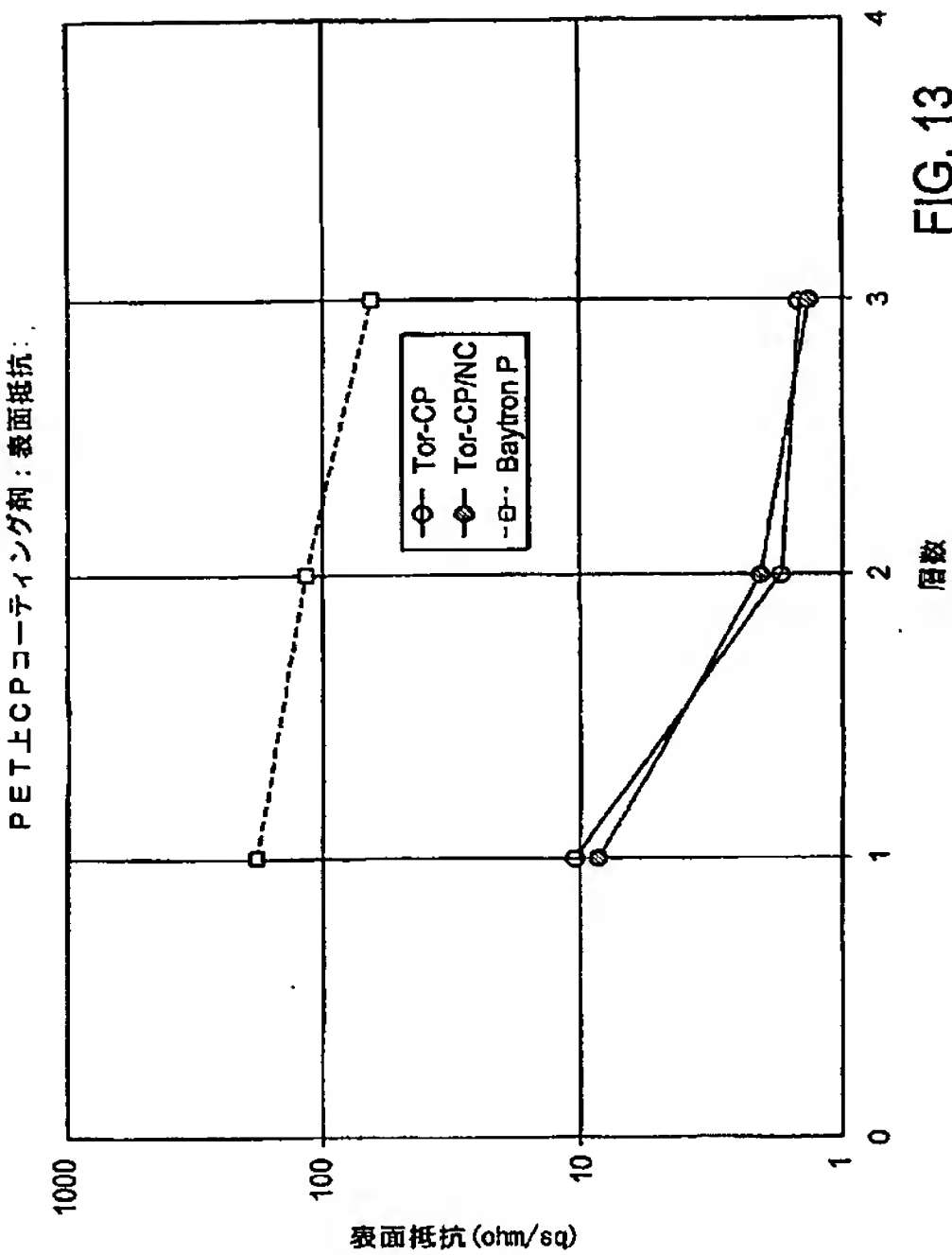


FIG. 13

【図 1 4】

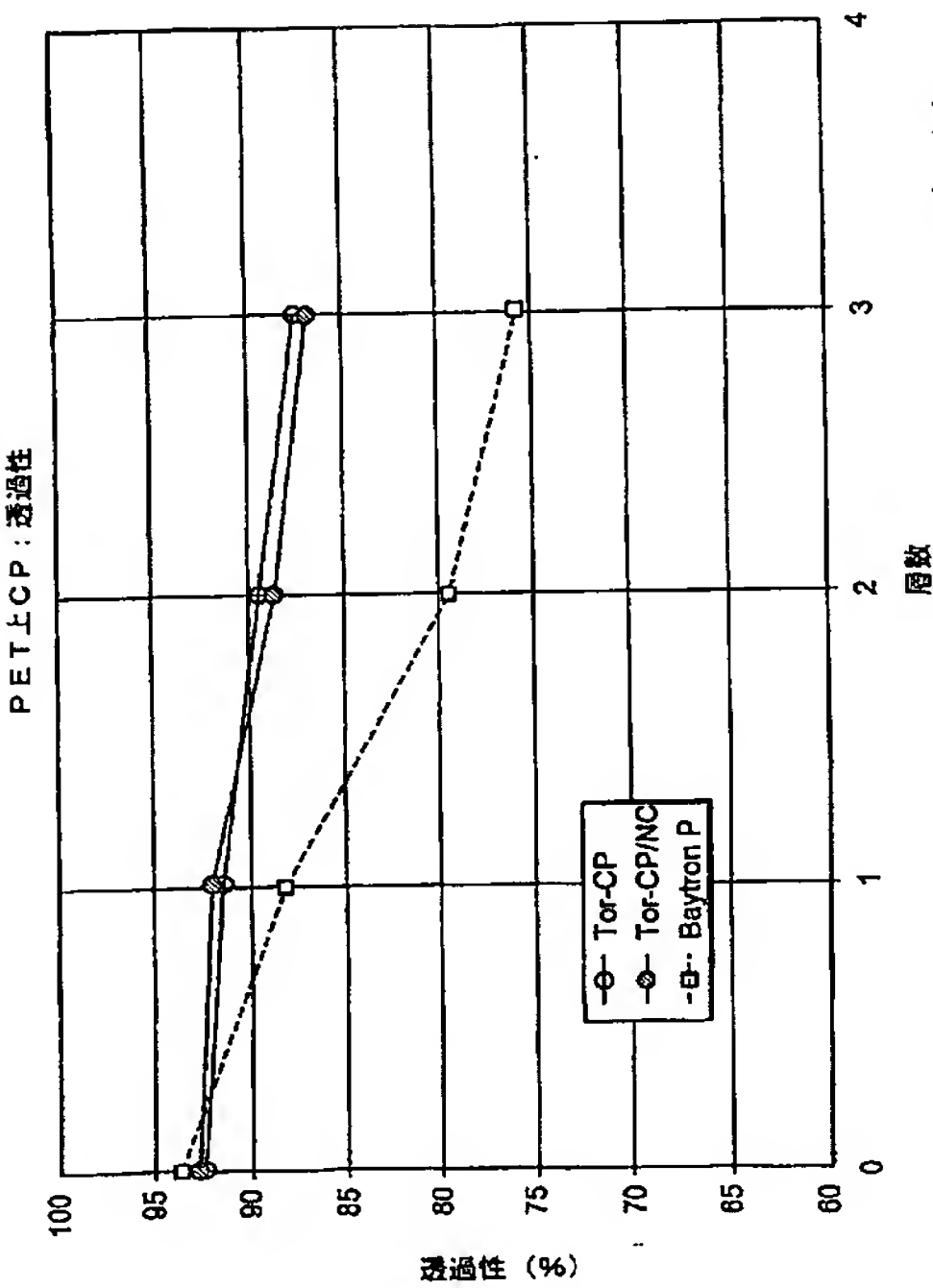


FIG. 14

【図 1 5】

層数	QZ01-72			QZ01-72 5% NC			Baytron P		
	ヘイズ (Haze)	透過率	表面抵抗	ヘイズ (Haze)	透過率	表面抵抗	ヘイズ (Haze)	透過率	表面抵抗
0	0.93	92.8	伝導性なし	0.95	92.8	伝導性なし	0.94	93.6	伝導性なし
1	1.66	91.8	10.23	1.25	91.9	8.50	1.19	88.2	180
2	2.13	89.4	1.67	1.90	88.8	1.93	1.24	79.4	116
3	2.18	87.4	1.36	1.93	87.0	1.30	1.17	75.9	84

注：これらの試料はPET上にコートされた（3Mで供給された）

FIG. 15

【図 16】

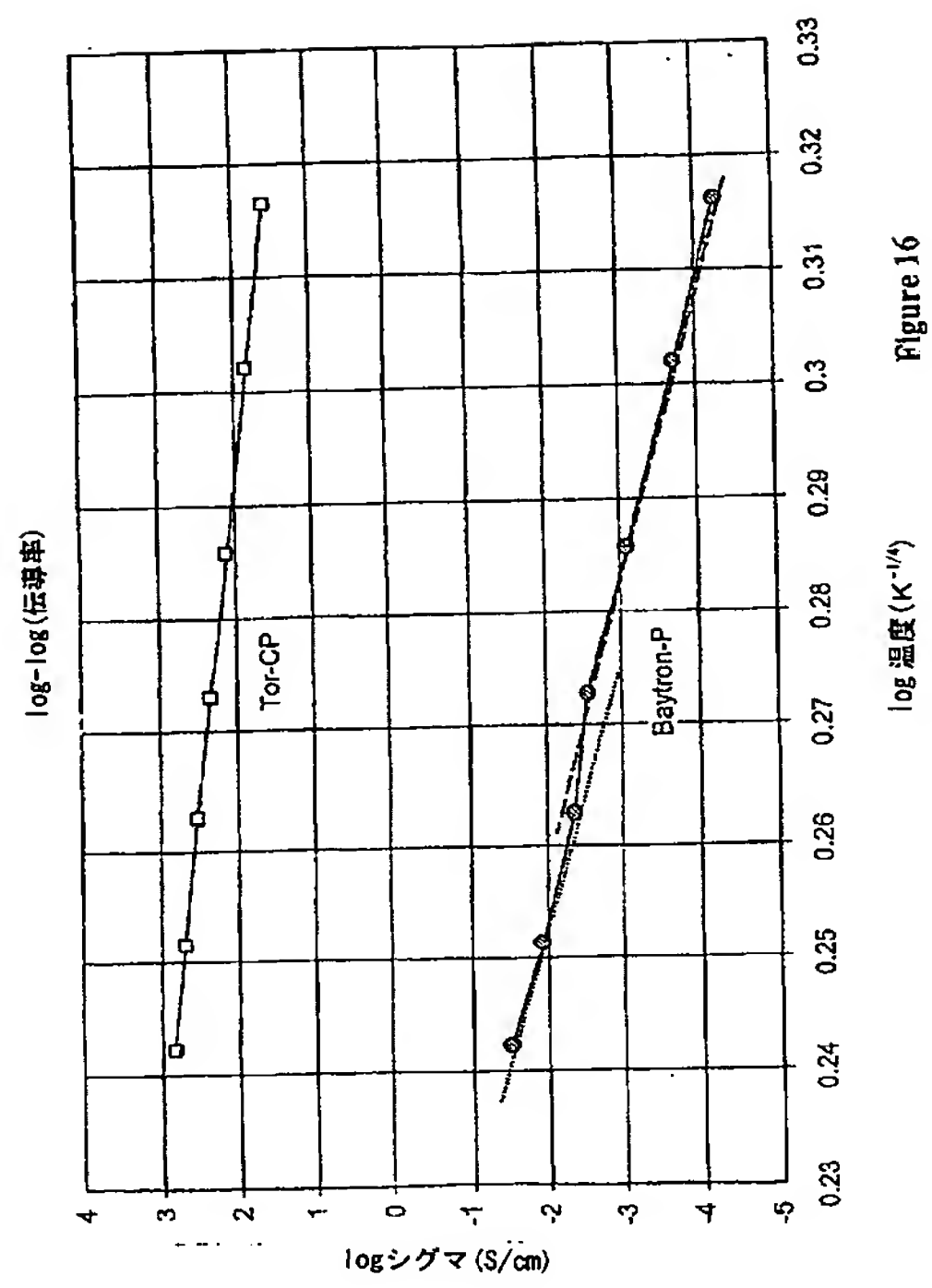


Figure 16

【図 17】

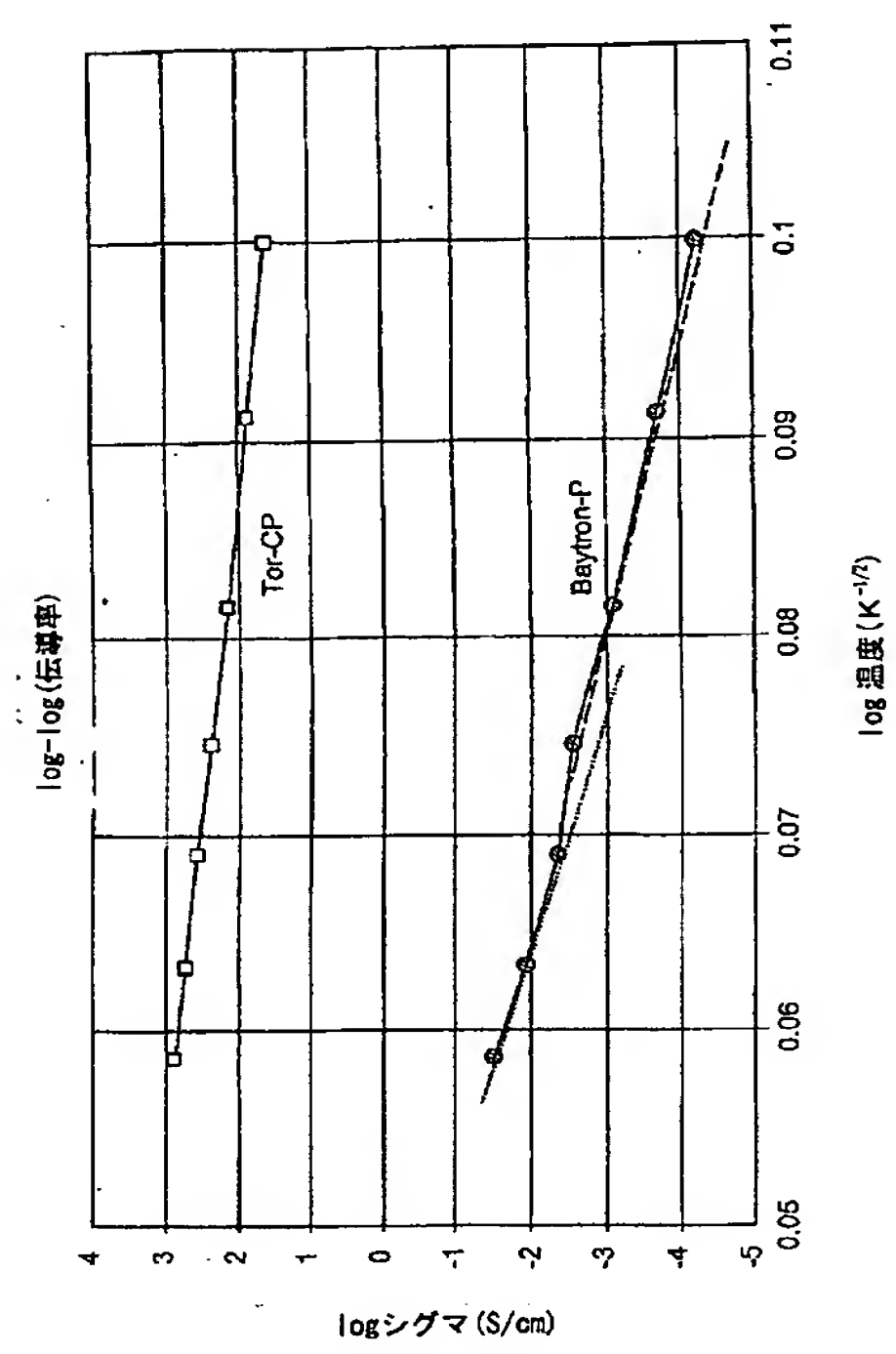


Figure 17

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-532292(P2004-532292A)

【公表日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【年通号数】公開・登録公報2004-041

【出願番号】特願2002-566505(P2002-566505)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 J 3/09

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 165/00

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 13/00

// C 0 8 L 65:00

【F I】

C 0 8 J 3/09 C E Z

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 165/00

H 0 1 B 1/12 F

H 0 1 B 13/00 Z

C 0 8 L 65:00

【手続補正書】

【提出日】平成17年2月15日(2005.2.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物であって、

任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフェンカチオンと会合しているポリアニオンとの水性分散(アクイオス・ディスパーション)の組み合わせと、

少なくとも一つあるいはそれ以上の1% (w/v) から100% (w/v) 有機性溶媒であって、この一つあるいはそれ以上の有機性溶媒が81.6℃から約290℃の間で沸点を有し、前記水性分散からの水の少なくとも30% (w/v) が前記組み合わせから除去される、有機性溶媒と、

から構成される組成物。

【請求項2】

請求項1記載の組成物において、前記水性分散からの前記水の少なくとも90%が除去されることを特徴とする。

【請求項3】

請求項1記載の組成物において、前記ポリアニオンがポリスチレンスルホン酸(PSS)であることを特徴とする。

【請求項4】

請求項1記載の組成物において、前記任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフェンがポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン0.5~0.5重量%の水性分散を含み、前記アニオンがポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする。

【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物であって、さらに少なくとも一つの添加剤を含むことを特徴とする。

【請求項 6】

請求項 5 記載の組成物において、前記添加剤が結合剤であることを特徴とする。

【請求項 7】

請求項 5 記載の組成物において、前記添加剤がフェリトルエンスルホン酸であることを特徴とする。

【請求項 8】

請求項 7 記載の組成物において、前記フェリトルエンスルホン酸が微量で存在することを特徴とする。

【請求項 9】

請求項 1 記載の組成物において、組成物のコーティング剤が、相当する未交換任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフエン水性分散のコーティング剤よりも、少なくとも一桁大きな伝導性を有することを特徴とする。

【請求項 10】

請求項 9 記載の組成物において、前記任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフエンの前記水性分散が、ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフエン 0.5 ~ 5 重量%の水性分散を含み、前記アニオンがポリスチレンスルホン酸であることを特徴とする。

【請求項 11】

請求項 10 記載の組成物であって、さらに少なくとも一つの水溶性溶媒を含むことを特徴とする。

【請求項 12】

請求項 1 記載の組成物において、前記任意に置換されたポリ-3, 4-アルキレンジオキシチオフエンカチオンと会合しているポリアニオンとの前記水性分散が、前記組成物約 0.38% から約 1.55 重量%であることを特徴とする。

【請求項 13】

請求項 1 の組成物において、前記一つあるいはそれ以上の有機性溶媒が約 100℃ から約 250℃ の間で沸点を有することを特徴とする。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

前記フィルムのより明確な製造方法は下記の通りである。TOR-CP 分散体の初期量の重さが量られる。伝導性ポリマー固体の総量は、分散体の総重量に分散体の固形分を掛けることにより決定される。固形伝導性ポリマーの最終重量比がポリイミドに対して、0.5/99.5、1.0/99又は2.5/97.5のいずれかとなるように、ポリイミドが前記溶媒分散体に添加される。磁気攪拌棒を用いた攪拌をしながら、前記ポリイミドが攪拌されたTOR-CPに添加される。

それぞれ伝導性ポリマーを1、2.5及び4%含むフィルムの体積抵抗 (ohm-cm) が測定される。図2と図3は、Triton AO Resistant polyimide (トリトン原子軌道抵抗性ポリイミド) (TOR-NC) と Matramid とよばれる Ciba 製の市販のポリイミドを含む混合物における測定結果を示している。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0151】

図4と図5の粒径分析に注目すると、そのデータは0.001ミクロンから30ミクロンの範囲の平均粒径を示している。図4と図5に特に示されているものは、試料の内の10この粒子分析と、それから我々がチェックした幾つかの特性を示す要約データである。粒径の分析は、N o r c r o s s G Aに於けるM i c r o m e r i t i c sによりなされた。使用された方法は、E l t o n e^{T M} 粒径分析と呼ばれている。